COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

PUBLIÉS

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DE 13 JUILLET 1835

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS

AVEC LE CONCOURS

DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

TOME DEUX CENT SOIXANTE-QUATORZIÈME

SÉRIE C : SCIENCES CHIMIQUES

PREMIÈRE PARTIE : JANVIER-FÉVRIER 1972

PARIS

GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR

1972

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les produits de la décomposition thermique du dirhénium décacarbonyle.* Note (*) de MM. **Paul Lemoine, Jean Brenet** et **Maurice Gross**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le produit de la décomposition thermique à l'air du dirhénium décacarbonyle est différent selon que l'on opère ou non en présence d'un excès d'oxygène. La décomposition passe par la formation intermédiaire de rhénium métallique. Elle peut constituer une nouvelle méthode d'obtention du trioxyde de rhénium. Cette étude met en évidence la haute réactivité chimique du rhénium métallique intermédiaire formé.

Le comportement thermique du dirhénium décacarbonyle est encore mal connu. W. Hieber et H. Fuchs [1] signalent que ce composé se sublime légèrement à 140°C, qu'il fond à 177°C dans un tube scellé et qu'il ne se décompose quantitativement qu'à 400°C. A. A. Ginzburg [2], à la suite d'une étude par analyse thermique différentielle, rapporte l'existence de deux pics, respectivement entre 90,2-91,8°C et entre 150-161°C. Il n'est donné aucune interprétation en ce qui concerne le premier pic, le second pic est attribué à la fusion du composé. Enfin, S. L. Segel et L. A. Anderson [3] prévoient, à la suite de mesures de résonance quadrupolaire nucléaire en fonction de la température, la possibilité d'une transition en phase solide à 92°C. Nous avons étudié le comportement thermique du dirhénium décacarbonyle à l'aide des techniques expérimentales suivantes : thermolyses effectuées de 25 à 400°C dans un four horizontal à programmation linéaire de température; contrôle des produits de thermolyse par diffraction des rayons X sur des poudres (Debye et Scherrer) ainsi que par spectrophotométrie, dans le visible et l'ultraviolet, des solutions de ces produits; analyse thermogravimétrique et analyse thermogravimétrique dérivée (appareillage « Setaram-Ugine Eyraud ») associées à la diffraction des rayons X; analyse thermique différentielle.

Les résultats obtenus montrent tout d'abord que le dirhénium décacarbonyle subit, vers 92°C, une transformation endothermique réversible, accompagnée d'un changement d'aspect physique du produit. Nous avons montré que cette transformation correspondait à un changement réversible de structure dont l'analyse fait l'objet d'une étude séparée en cours de publication.

Le chauffage à l'air étant poursuivi au-delà de 100°C, on constate que le produit subit une perte de poids peu importante, mais qui augmente à mesure que la température s'élève. Parallèlement, se dépose sur les parties plus froides du dispositif une poudre que l'analyse par diffraction des rayons X révèle être $Re_2(CO)_{10}$ de départ. Ces observations confirment

celles de W. Hieber et H. Fuchs [1], qui déclarent que le produit est légèrement sublimé à 140°C. Ce résultat est confirmé par le fait que, lorsqu'on abaisse la pression, la température à partir de laquelle on observe cette perte de poids diminue également. Ainsi, si l'on opère sous une pression de 10^{-2} mm de mercure, la perte de poids est mesurable déjà à partir de 60°C.

En accord avec A. A. Ginzburg [2], nous avons constaté la fusion du dirhénium décacarbonyle à l'air dans l'intervalle de température suivant : 150-161°C. Au-delà de cette température, la perte de poids observée s'accélère, alors que des diagrammes de rayons X enregistrés pour des produits dont la chauffe a été interrompue à ce stade, montrent toujours la présence de dirhénium décacarbonyle.

Vers 200°C, les courbes d'analyse thermique différentielle montrent l'existence de pics exothermiques traduisant la décomposition du dirhénium décacarbonyle. Les diagrammes Debye-Scherrer correspondant aux produits obtenus à cette température, ne présentent plus les raies du produit initial $Re_2(CO)_{10}$. Nous nous proposons d'identifier les différents produits de cette décomposition à l'air. L'expérience montre que le résultat diffère selon que la décomposition a lieu ou non en présence d'un excès d'oxygène.

Ainsi, dans le cas d'une thermolyse en ampoule scellée, contenant initialement de l'air, il se forme dès 250°C, un miroir d'aspect métallique sur les parois de l'ampoule. La diffraction des rayons X montre que ce miroir est constitué de rhénium métallique. On décèle également la présence d'heptoxyde de rhénium, qui, dissous dans l'eau, présente dans la zone ultraviolette du spectre une bande d'absorption caractéristique à 228 mμ [[4], [10], [11]]. Signalons également, en accord avec W. Hieber et H. Fuchs [1], que la décomposition n'est alors quantitative qu'au-dessus de 400°C, puisqu'à des températures inférieures il reste dans l'ampoule du dirhénium décacarbonyle non décomposé.

On en conclut que, dans ces conditions, la décomposition thermique du dirhénium décacarbonyle passe par la formation de rhénium métallique. Ce dernier est également le produit de la décomposition du dirhénium décacarbonyle sous atmosphère inerte (argon ou azote U), pour laquelle les résultats expérimentaux sont analogues à ceux obtenus en ampoule scellée à l'air.

D'autre part, la thermolyse réalisée en présence d'un excès d'oxygène (débit d'air de 500 cm^3/mn) conduit, entre 220 et 250°C à la formation des oxydes de rhénium suivants : dioxyde, trioxyde et heptoxyde de rhénium, identifiés aux rayons X et par spectrophotométrie. Au fur et à mesure que la température augmente, on constate que la quantité relative de dioxyde de rhénium diminue et que celle de trioxyde augmente. Au-delà de 250°C, n'apparaissent plus sur les diagrammes de rayons X que les raies caractéristiques du trioxyde de rhénium.

Si l'on analyse le produit obtenu à 260°C, l'analyse oxydimétrique, selon la méthode de Tribalat et Gibart [9], montre la présence de $2{,}95 \pm 0{,}05$ atomes d'oxygène pour un atome de rhénium, celui-ci étant dosé par

gravimétrie à l'aide de chlorure de tétraphénylarsonium. En outre, le trioxyde de rhénium ainsi préparé, dissous dans le diméthylformamide possède le même spectre visible que le trioxyde de rhénium préparé selon H. Nechamkin et W. Hiskey [5]. Enfin, signalons que la quantité d'heptoxyde de rhénium contenue dans le trioxyde ainsi obtenu est du même ordre de grandeur que celle contenue dans le trioxyde préparé selon la méthode de H. Nechamkin et W. Hiskey [5], soit 1 %.

La décomposition thermique à l'air du dirhénium décacarbonyle, entre 250 et 300°C constitue donc une nouvelle méthode d'obtention du trioxyde de rhénium. Les méthodes connues jusqu'ici sont de deux catégories : d'une part celles qui ne conduisent pas à ReO_3 pur, telles l'oxydation incomplète du rhénium métallique [4] ou la réduction de l'heptoxyde de rhénium soit par le rhénium métallique [6], soit par le dioxyde de rhénium [7], d'autre part les méthodes plus récentes, qui conduisent directement à ReO_3 relativement pur, telles que la réduction de l'heptoxyde de rhénium, soit dans le dioxanne [5], soit par le monoxyde de carbone [8], dont le rendement est quantitatif, selon les auteurs. L'interprétation des résultats expérimentaux permet de constater dans tous les cas la présence d'heptoxyde de rhénium lors des thermolyses, ce qui est compatible avec les données thermodynamiques des enthalpies libres de réaction.

La réactivité chimique du rhénium intermédiaire formé est très grande. En effet, dans une atmosphère où l'oxygène était en excès, nous n'avons pu mettre en évidence la formation intermédiaire de rhénium métallique lors de la thermolyse car celui-ci, très réactif, s'oxyde sitôt formé

Par contre, la stabilité de ce rhénium métallique lors de la thermolyse en ampoule scellée peut être expliquée par la création, au cours de la décomposition du métal-carbonyle, d'une atmosphère réductrice (monoxyde de carbone), l'oxygène de l'air contenu dans l'ampoule oxydant environ 10 % du rhénium métallique formé en heptoxyde de rhénium.

Signalons enfin que le trioxyde de rhénium se sublime aux environs de 350°C, ce qui exclut la possibilité de le préparer par thermolyse à des températures plus élevées.

(*) Séance du 8 décembre 1971.

(1) W. Hieber et H. Fuchs, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 248, 1941, p. 256.
(2) A. A. Ginzburg, *Zh. Prikl. Khim.*, 34, 1961, p. 2569.
(3) S. L. Segel et L. A. Anderson, *J. Chem. Phys.*, 49, 1968, p. 1407.
(4) S. Tribalat. *Rhénium et Technétium*, Gauthier-Villars, Paris, 1957.
(5) H. Nechamkin et C. F. Hiskey. *Inorg. Syntheses*, II, 1950, p. 186.
(6) Biltz, Lehrer et Meisel, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 207, 1932, p. 113.
(7) Biltz et Lehrer, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 214, 1933, p. 225.
(8) H. Nechamkin, A. N. Kurtz et C. F. Hiskey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 2829.
(9) P. Gibart, *Thèse*, Strasbourg, 1966.
(10) E. K. Maun et N. Davidson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 1154.
(11) J. C. Hindman et P. Wehner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 2869.

*Laboratoire d'Électrochimie
et Chimie physique du Corps solide,
Université Louis Pasteur,
4, rue Blaise-Pascal,
67-Strasbourg, Bas-Rhin.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la non-stœchiométrie et la stabilité des alumines* β *et* β″. Note (*) de M. **Yves Le Cars**, M[lle] **Jeanine Théry** et M. **Robert Collongues**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude du système Na_2O-Al_2O_3, pour des teneurs en alumine supérieures à 84 mole %, permet de mettre en évidence un important domaine d'homogénéité de l'alumine β hexagonale, seule phase stable. L'alumine β″ rhomboédrique est métastable. Une étude radiocristallographique montre la coexistence en épitaxie des alumines β et β″.

Nous nous proposons de déterminer le diagramme de phases du système Na_2O-Al_2O_3 pour des teneurs en alumine supérieures à 84 mole %. Les phases rencontrées présentent suivant la température, soit la structure de l'alumine β (de formule généralement admise : 11 Al_2O_3-Na_2O) [([1]), ([2])], soit la structure de l'alumine β″ (de formule théorique : 5,33 Al_2O_3-Na_2O) [([3]), ([4]), ([5])].

L'alumine β″ est préparée par réaction à l'état solide entre le carbonate de sodium et l'alumine α, à partir de 1050°C ; il est possible de l'obtenir dès 950°C par évaporation d'oxyde de sodium à partir d'un échantillon d'aluminate $NaAlO_2$.

L'alumine β″ existe toujours accompagnée d'alumine β et ceci dès sa formation. Au cours de chauffages en tubes scellés de platine, la quantité d'alumine β présente augmente de façon sensible à partir de 1400°C et au-dessus de 1550°C la transformation β″ → β est totale.

Nous mettons à profit la volatilité de l'oxyde de sodium pour décrire le domaine d'existence de ces phases en effectuant des mesures précises de perte de poids sur des échantillons de composition 5,33 Al_2O_3-Na_2O (84,21 mole % Al_2O_3) à différentes températures. L'identification des différentes phases est faite par diffraction des rayons X.

Le domaine de (β + β″) s'élargit de 1050 à 1400°C, puis se rétrécit du côté riche en oxyde de sodium (*fig.* 1). Il s'étend de 84,21 mole % Al_2O_3 (5,33 Al_2O_3-Na_2O) à 89,5 mole % Al_2O_3 (8,5 Al_2O_3-Na_2O) à 1400°C et de 85,3 mole % Al_2O_3 (5,8 Al_2O_3-Na_2O) à 89,5 mole % Al_2O_3 (8,5 Al_2O_3-Na_2O) à 1550°C.

A partir de cette température, la phase β apparaît seule. Le domaine d'existence de β prolonge celui de (β + β″) sans discontinuité. Il continue à se rétrécir lorsque la température augmente. A 1700°C, il s'étend de 86,5 mole % Al_2O_3 (6,4 Al_2O_3-Na_2O) à 89,5 mole % Al_2O_3 [résultats compatibles avec ceux obtenus par Mituo Harata ([6])].

En extrapolant les limites du domaine jusqu'à la fusion, on arrive à un péritectique dont la composition est voisine de 89,5 mole % Al_2O_3 (8,5 Al_2O_3-Na_2O). Ce résultat confirme les valeurs trouvées pour la composition de cristaux préparés par fusion ([7]).

L'alumine β obtenue à haute température, ne redonne jamais naissance à l'alumine β″, par chauffage à des températures inférieures à 1550°C, même après des cycles répétés de broyages et de chauffages.

D'après ces résultats, β″ est donc une phase métastable. Seule β est stable.

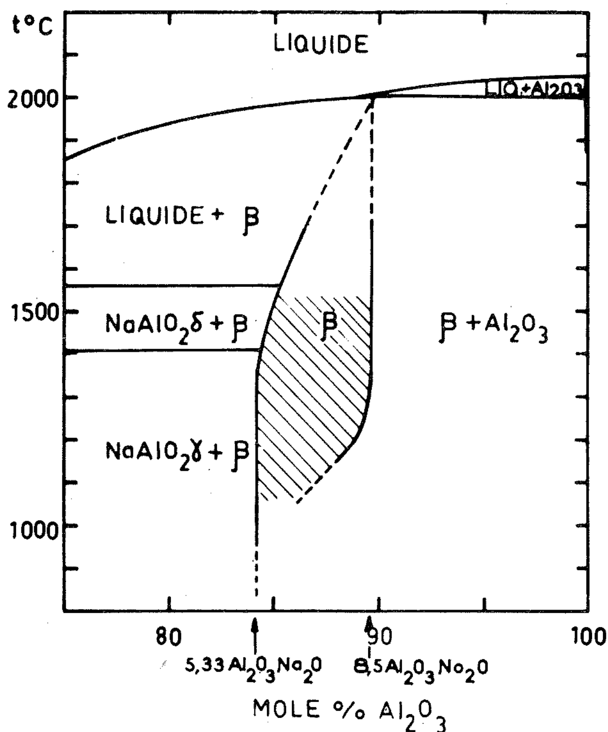


Fig. 1. — Domaine d'existence de β, d'après nos résultats. La partie hachurée correspond à la coexistence de β et β″.

Les compositions limites du domaine de β (5,33 Al_2O_3-Na_2O et 8,5 Al_2O_3-Na_2O) correspondent respectivement à une occupation moyenne pour les ions Na^+ de deux sites par plan de Na^+ et à une occupation d'environ 65 % de ces sites.

Nous n'avons jamais obtenu d'alumine β de formule 11 Al_2O_3-Na_2O (moitié des sites occupés par Na^+).

Étude cristallographique. — Les seules études sur monocristaux ont été faites sur l'alumine β [(1), (2), (7)]; l'alumine β″ étudiée par Bettman et Peters (8) est en fait l'oxyde mixte de formule idéale 5 Al_2O_3-Na_2O-MgO.

Des cristaux ont été préparés par deux méthodes :

a. traitement prolongé à 1460°C d'un échantillon préfritté d'aluminate $NaAlO_2$ entraînant l'évaporation d'oxyde de sodium et l'apparition de cristaux;

b. évaporation de flux, le fondant utilisé, l'oxyde PbO étant évaporé totalement à 1250°C.

Les cristaux obtenus sont transparents et ont l'aspect de plaquettes hexagonales de 1 mm^2 environ de surface et de quelques microns d'épaisseur.

Des spectres de cristal oscillant et de Weissenberg ont été effectués sur ces cristaux et comparés aux spectres obtenus à partir de monocristaux d'alumine β (*fig.* 2 *a*).

Nous constatons ainsi que ces spectres comportent toutes les réflexions de l'alumine β, celles-ci satisfaisant au groupe d'espace $P\,6_3/mmc$ pour une maille hexagonale de paramètres :

$$a = 5,58\ \text{Å}, \qquad c = 22,52\ \text{Å}.$$

De plus, il apparaît sur les spectres un deuxième système de réflexions. Lorsque le cristal tourne autour de l'axe $\vec{c}$ de la maille hexagonale de l'alumine β, ces taches supplémentaires forment des strates situées au tiers environ des strates paires de l'alumine β (*fig.* 2 *b*).

Elles satisfont à la seule condition d'existence : $-h + k + l = 3n$ caractéristique d'un réseau rhomboédrique décrit en axes hexagonaux. La mise en évidence d'éléments de symétrie nous permet d'attribuer le groupe d'espace $R\,\bar{3}\,m$ à cette deuxième structure avec une maille hexagonale de paramètres :

$$a'' = 5,58\ \text{Å}, \qquad c'' = 33,95\ \text{Å}.$$

Cette deuxième structure est celle de l'alumine β''. Les directions $\vec{a}''$ et $\vec{c}''$ sont en parfaite coïncidence avec les directions $\vec{a}$ et $\vec{c}$ de l'alumine β présente.

Des spectres résultant d'une rotation autour de l'axe $\vec{a}$ permettent de vérifier cette coïncidence. Ils montrent de plus, le dédoublement des réflexions $hk\,2n$ de β et $hk\,3n$ de β'' apparemment confondues sur la figure 2 *b* et la coïncidence des deux systèmes de réflexions $hk\,0$. Nous ne

Explication de la Planche

Fig. 2. — Spectres de cristal tournant autour de l'axe $\vec{c}$ de la maille hexagonale ($\lambda K_\alpha Cu$) : (*a*) de β; (*b*) de ($\beta + \beta''$).

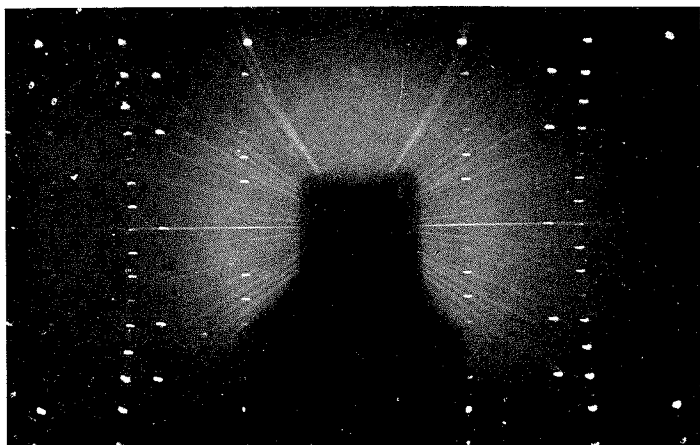


Fig. 2 *a*

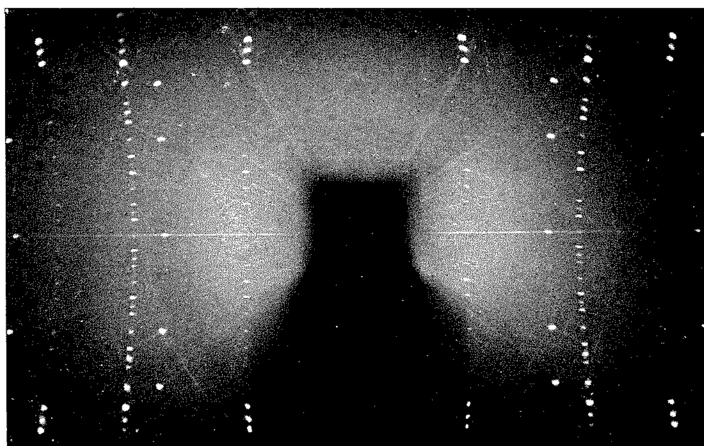


Fig. 2 *b*

pouvons donc donner d'interprétation globale de ces spectres. Les taches appartiennent à deux structures différentes β et β″ telles que

$$a'' = a, \qquad c'' \simeq 1,5\,c.$$

Ces résultats montrent que β et β″ coexistent en épitaxie.

On remarque sur les spectres de certains cristaux l'apparition d'un mâclage de l'alumine β″ à 180° autour de son axe $\vec{c}''$.

Cette étude confirme donc l'existence de deux structures possibles hexagonale et rhomboédrique pour l'alumine β. La forme rhomboédrique est métastable et apparaît toujours accompagnée de la forme hexagonale, ces deux structures coexistant en épitaxie.

(*) Séance du 8 décembre 1971.

(1) W. L. Bragg, C. Gottfried et J. West, *Z. Krist.*, 77, nos 3-4, 1931, p. 255-274.
(2) C. A. Beevers et M. A. Ross, *Z. Krist.*, 97, 1937, p. 59-66.
(3) J. Théry et D. Briançon, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2782.
(4) J. Théry et D. Briançon, *Rev. Hautes Tempér. et Réfract.*, 1, 1964, p. 221-227.
(5) G. Yamaguchi et K. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 41, 1968, p. 93-99.
(6) M. Harata, *Mat. Res. Bull.*, 6, 1971, p. 461-464.
(7) C. Peters, M. Bettman, J. W. Moore et M. D. Glick, *Acta Cryst.*, B, 27, 1971, p. 1826.
(8) M. Bettman et C. Peters, *J. Phys. Chem.*, 73, 1969, p. 1774-1780.

Laboratoire de Chimie appliquée
de l'État solide,
Centre d'Études
de Chimie métallurgique,
15, *rue Georges-Urbain,*
94-*Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne*
et *Laboratoires de Marcoussis,*
Centre de Recherches
de la C. G. E.,
route de Nozay,
91-*Marcoussis, Essonne.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la structure et la stabilité des phases intermédiaires du système* HfO_2-SrO. Note (*) de M. **Claude Delamarre** et Mme **Monique Perez y Jorba**, présentée par M. Georges Chaudron.

Trois composés, de formule générale $Sr_nHf_{n-1}O_{3n-2}$, ont été mis en évidence dans le système HfO_2-SrO, pour $n = 2$, 3 et 4. La stabilité thermique et la structure de ces composés ont été étudiées par analyse radiocristallographique.

Nous avons mis en évidence dans le système HfO_2-SrO, en plus du composé équimoléculaire $SrHfO_3$ [1], une série de composés répondant à la formule générale $Sr_nHf_{n-1}O_{3n-2}$ avec $n = 2$, 3 et 4 [2] dont les deux derniers n'ont jamais été signalés. Ces composés sont rigoureusement stœchiométriques, difficiles à préparer purs et ils se décomposent facilement par volatilisation de l'oxyde de strontium. Leur domaine de stabilité est donné dans le tableau I.

TABLEAU I

$SrHfO_3$.........	Stable jusqu'au point de fusion voisin de 3 000°C [1]
Sr_2HfO_4........	$1250 \leqq T \leqq 1350$°C
$Sr_3Hf_2O_7$........	$1350 \leqq T \leqq \sim 1800$°C
$Sr_4Hf_3O_{10}$.......	$1650 \leqq T$ (la limite supérieure est indéterminée)

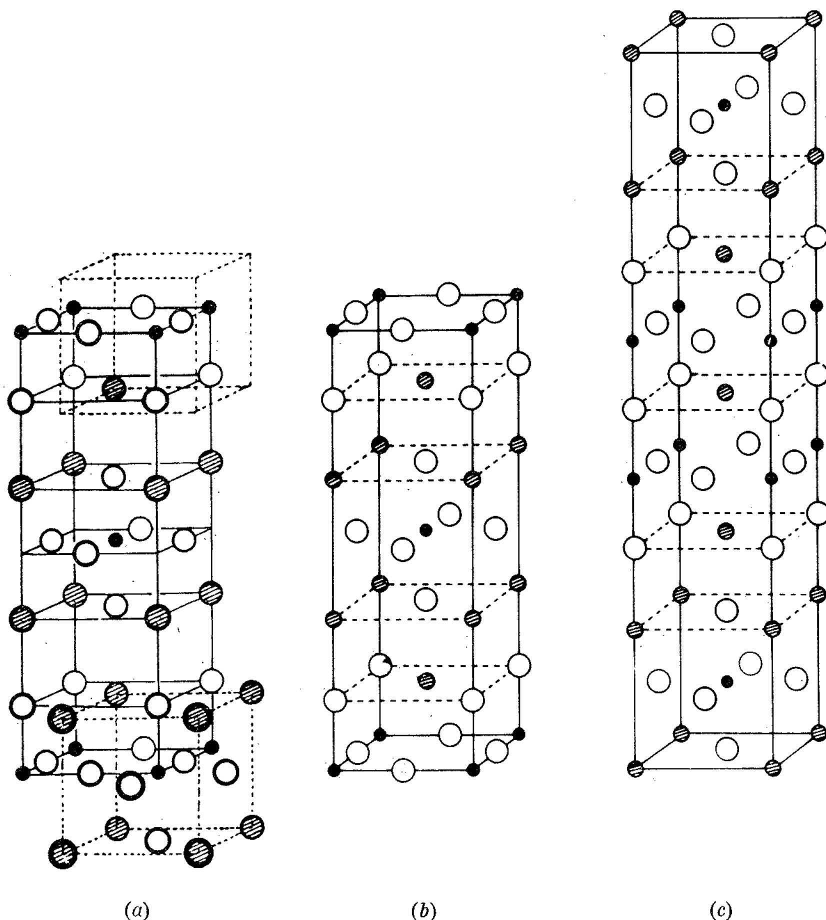
Le composé $SrHfO_3$ possède, à température ordinaire, une structure pérovskite légèrement déformée [1]. Les diagrammes de poudre des composés de types $Sr_nHf_{n-1}O_{3n-2}$ ont pu être interprétés, en se référant aux systèmes TiO_2-SrO [[3], [4]] et ZrO_2-SrO [[1], [5]] dans lesquels apparaissent des composés de même type, à l'aide de trois mailles quadratiques dont les paramètres sont donnés dans le tableau II.

TABLEAU II

	a	c
Sr_2HfO_4.....................	4,079 Å	12,70 Å
$Sr_3Hf_2O_7$.....................	4,083	20,93
$Sr_4Hf_3O_{10}$.....................	4,088	29,28

Le composé Sr_2HfO_4 est de type K_2NiF_4. La maille comprend deux blocs de structure type pérovskite, de composition Sr_2HfO_4, décalés l'un par rapport à l'autre de $a\sqrt{2}/2$ selon une diagonale (*fig.*). Dans cette

description, les atomes de hafnium gardent le même environnement que dans la pérovskite, mais les atomes de strontium prennent la coordinence 9 au lieu de 12.



Passage de la maille pérovskite cubique à la maille quadratique type $M_2M'O_4$ (*a*). Représentation de la structure idéalisée des composés de type $M_2M'O_4$ (*b*) et $M_3M'_2O_7$ (*c*).

◍ cations M; ● cations M′; ○ atomes d'oxygène.

De la même façon, la structure de $Sr_3Hf_2O_7$ peut être décrite comme la succession de quatre blocs pérovskite, de composition $Sr_3Hf_2O_7$, décalés deux à deux (*fig.*). Pour former le composé $Sr_4Hf_3O_{10}$, il faut réunir six blocs décalés trois à trois. Dans les deux derniers composés, les atomes de strontium occupent deux sites différents correspondant aux nombres de coordination 9 et 12.

Sur les diagrammes de poudre, les interférences caractéristiques du composé $Sr_4Hf_3O_{10}$ sont accompagnées d'un certain nombre de raies intenses dues à la présence d'autres phases. La position de ces raies parasites interdit de choisir avec certitude pour le composé $Sr_4Hf_3O_{10}$ entre une maille quadratique [type $Sr_4Ti_3O_{10}$ (4)] et une maille orthorhombique [type $Sr_4Zr_3O_{10}$ (1)].

(*) Séance du 8 décembre 1971.

(1) G. Tilloca, M. Perez y Jorba, *Rev. Hautes Tempér. et Réfract.*, 1, 1964, p. 331-342.
(2) R. Scholder, D. Räde et M. Schwarz, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1968, p. 149-362.
(3) Ruddlesden et Popper, *Acta Cryst.*, 10, 1957, p. 338-339.
(4) Ruddlesden et Popper, *Acta Cryst.*, 11, 1957, p. 54-55.
(5) J. P. Traverse et M. Foëx, *High Temperatures*; *High Pressures*, 1, n° 4, 1969.

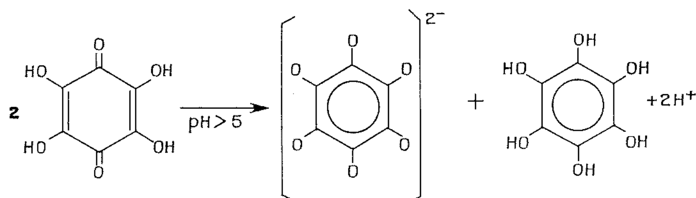
Laboratoire de Chimie appliquée
de l'État solide,
Centre d'Études
de Chimie métallurgique,
15, *rue Georges-Urbain,*
94-*Vitry-sur-Seine,*
Val-de-Marne.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination des constantes d'ionisation de la tétrahydroxyquinone par potentiométrie.* Note (*) de MM. **Gérard Molle** et **Jean-Claude Fenyo**, présentée par M. Georges Champetier.

Contrairement aux conclusions de travaux antérieurs [(1) à (4)], nous avons montré que la tétrahydroxyquinone (THQ) dans les milieux de pH supérieur à 5 ne se dismutait pas en rhodizonate (RDZ) et hexahydroxybenzène (HHB), mais s'ionisait en deux étapes successives.

L'étude potentiométrique permet la détermination de pK_1 ($4{,}55 \pm 0{,}01$) et de pK_2 ($6{,}65 \pm 0{,}01$), pour $\mu = 0{,}3$.

Une valeur approchée des pK de deux acidités a été obtenue à partir de graphes $E'_0.pH$ [(1), (2)], tandis que l'instabilité des mesures effectuées à pH supérieur à 5 était attribuée à une dismutation.



Une étude spectrophotométrique ultraviolette (4), décrivant pour pH supérieur à 5 une bande voisine de celle donnée par le RDZ biionisé (480 nm), a été interprétée comme une confirmation de la dismutation. Néanmoins l'intensité de cette bande, correspondant à 75 % de RDZ, est incompatible avec une dismutation. Ainsi l'étude a-t-elle été reprise.

1. Analyse de la THQ commerciale. — Les premiers dosages potentiométriques effectués sur la THQ ont indiqué une masse molaire voisine de 208. Nous avons donc envisagé une bihydratation de la THQ, qui a été confirmée par des études thermogravimétriques, spectres de rayons X et spectres ultraviolets.

Partant de produits commerciaux (« Fluka » et « Prolabo »), différents essais de perte de masse effectués sur une thermobalance ont permis de montrer que la THQ perdait 17 % en masse entre 53 et 105°C, pour une vitesse de chauffe de 20°C/h; soit 1,96 H_2O. Au-delà de 220°C, la THQ se décompose.

Il semble que l'eau fixée soit de l'eau de cristallisation. En effet, des essais comparatifs sur le RDZ, dont deux fonctions carbonyle sont hydratées, ont montré que celui-ci perdait deux molécules d'eau en se décomposant; dans le cas de la THQ, au contraire, le domaine de perte d'eau est net et se situe avant la décomposition.

Des spectres de rayons X, effectués sur les produits anhydre et hydraté, montrent que le départ des deux molécules d'eau ne modifie pas le motif cristallin; seule la disparition de quelques raies différencie les deux

spectres. L'eau de cristallisation, par sa présence, ne changerait pas le réseau cristallin mais créerait des raies supplémentaires par l'apport de nouveaux plans réticulaires.

Le spectre ultraviolet de la THQ commerciale supposée anhydre donne $\varepsilon = 16\,000$ à 308 nm, valeur généralement admise dans la littérature, sauf par Takahashi qui donne $\varepsilon = 19\,600$. Nous retrouvons cette valeur avec la THQ déshydratée après passage dans la thermobalance, ce qui confirme la bihydratation.

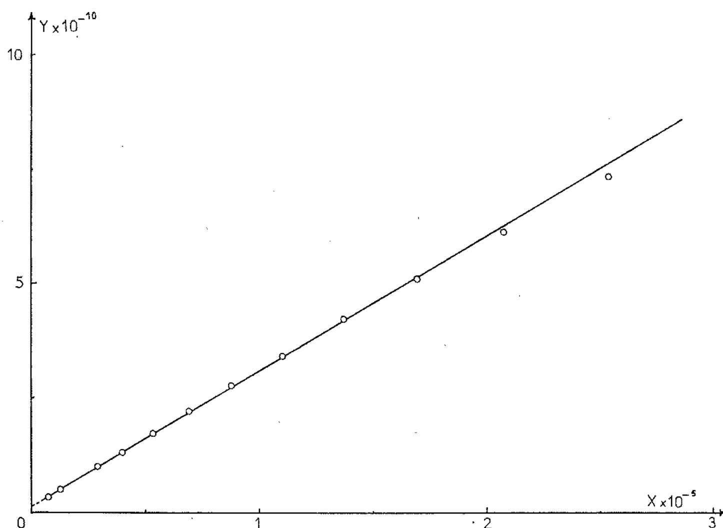


Fig. 1

2. Étude de la réversibilité. — Afin de vérifier s'il y avait dismutation ou non, la solution de THQ a été alcalinisée à pH 11, en excluant rigoureusement l'oxygène et à l'abri de la lumière, puis réacidifiée à pH 2. Le spectre ultraviolet final est identique au spectre initial ($\lambda_{max} = 308$ nm), ce qui prouve qu'il n'y a pas eu formation d'acide rhodizonique dont le spectre serait facilement identifiable ($\lambda_{max} = 323$ nm).

D'autre part, les courbes de titrages potentiométriques aller et en retour sont confondues. La réversibilité de la réaction est donc confirmée. L'interprétation erronée ([4]) consistant à admettre une dismutation s'explique par l'analogie des spectres obtenus ($\lambda_{max} = 480$ nm) tant avec le biion RDZ qu'avec une forme ionisée de la THQ sur laquelle une étude est en cours.

3. Détermination des constantes d'ionisation. — Afin de déterminer les constantes d'ionisation à force ionique constante, nous avons étalonné l'électrode de verre en milieu KCl 0,3 M. La linéarité de l'électrode

a été vérifiée en tampons hydrogéno-phtalate et borax. Pour connaître le terme correctif Δ pH dû à la force ionique du milieu, 10^{-2} mole de HCl a été dosée par NaOH 0,100 N, en milieu KCl 0,3 M; trouvé Δ pH = Cte = — 0,22 u.pH, dans le domaine de neutralisation.

La courbe de titrage obtenue en dosant la THQ, initialement en milieu chlorhydrique de concentration connue, présente deux points d'équivalence, relatifs aux équilibres successifs : $AH_2 \rightleftharpoons AH^- + H^+$ et

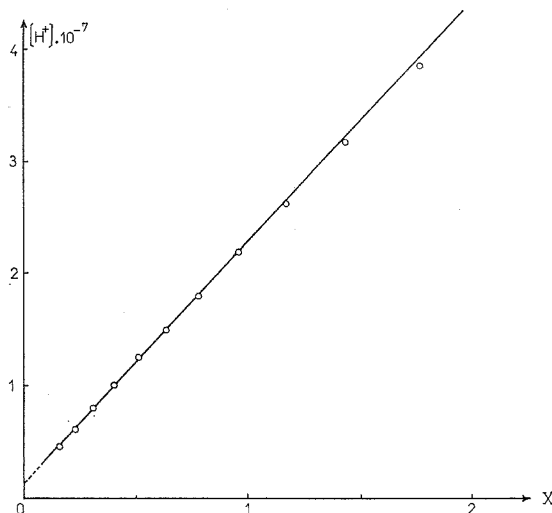


Fig. 2

$AH^- \rightleftharpoons A^{2-} + H^+$. La courbe de titrage normalisée obtenue en portant :

$$\bar{q}_{H^+} = \frac{2\,Co_{AH_2} + (Cl^-) - (Na^+) - (H^+) + (OH^-)}{Co_{AH_2}} = f(pH)$$

montre que les deux acidités sont assez proches. En supposant que la deuxième acidité n'intervienne pas lors de la neutralisation de la première, nous pouvons appliquer la formule générale pour un monoacide :

$$K_1 = \frac{|(H^+) + (Na^+) - (Cl^-)|\,(H^+)}{Co_{AH_2} - |(H^+) + (Na^+) - (Cl^-)|}.$$

Les calculs effectués donnent les valeurs de pK_1 suivantes pour des valeurs croissantes de α, proportion de la première acidité neutralisée.

α...............	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
pK_1............	4,567	4,549	4,536	4,528	4,517	4,496	4,475	4,451

Les valeurs obtenues pour pK_1 décroissent au fur et à mesure que la première acidité est neutralisée, ce qui montre que la deuxième acidité

est neutralisée en partie, dès avant la première équivalence. Il faut donc utiliser la formule générale faisant intervenir les deux acidités :

$$\frac{(H^+)^2 \mid (H^+) + (Na^+) - (Cl^-) \mid}{\mid 2\,C_{O_{AH_2}} + (Cl^-) - (H^+) \mid} = K_1 \frac{(H^+) \mid C_{O_{AH_2}} + (Cl^-) - (H^+) - (Na^+) \mid}{2\,C_{O_{AH_2}} + (Cl^-) - (H^+) - (Na^+)} + K_1 K_2$$

Cette équation est de la forme $y = ax + b$, où a, pente de la droite, représente la valeur de K_1, et b, ordonnée à l'origine, le produit $K_1 K_2$. Le tracé de cette droite (*fig.* 1) donne $pK_1 = 4{,}55$, valeur très voisine du pH de demi-neutralisation de la première acidité (4,56).

Pour calculer K_2, cette formule est d'une application malaisée, le terme $(H^+)^2$ devenant faible et introduisant des erreurs très importantes. De même, graphiquement, il est très difficile d'exprimer l'ordonnée à l'origine avec précision pour déterminer le produit $K_1 K_2$.

Le problème se simplifie si l'on admet que la proportion de forme AH_2 devient négligeable pour des valeurs de pH supérieures à 6,50, ce qui est légitime, eu égard à la valeur trouvée pour pK_1 (4,55). La formule générale devient alors :

$$(H^+) = -K_2 \frac{\mid (Na^+) - (Cl^-) + C_{O_{AH_2}} \mid}{\mid (Na^+) - (Cl^-) + 2\,C_{O_{AH_2}} \mid} = -K_2 . X$$

Le tracé de $(H^+) = f(X)$ (*fig.* 2) donne une droite de pente $-K_2$. Le pK_2 trouvé est de 6,65, valeur très voisine du pH de demi-neutralisation de la deuxième acidité (6,64).

Remarques. — Dans tous les calculs de pK, nous avons tenu compte de la dilution due à l'introduction de la soude.

Les titrages potentiométriques ont été effectués dans des cellules « Tacussel » thermostatées à $25{,}0 \pm 0{,}1^\circ C$ et à l'abri de la lumière. Les solutions ont été constamment maintenues sous azote R pour éviter l'oxydation de la THQ en RDZ.

Tous les calculs ont été effectués sur une calculatrice électronique « Olivetti » A 101.

(*) Séance du 20 décembre 1971.

(1) PREISLER, BERGER et Hill, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 336.
(2) SOUCHAY et TATIBOUET, *J. Chim. Phys.*, 49, nos 7 et 8, août 1952.
(3) B. O. JAIN et S. P. SINGHAL, *Current Sci.* (India), 29, 1960, p. 390.
(4) TAKAHASHI, A. KOTAKI et K. YAGI, *J. Chem. Soc. Japan*, Seikagaku (Japan), 37, 1965, p. 1413-1418.

Laboratoire
de Chimie physique organique,
Laboratoire
de Chimie macromoléculaire,
Faculté des Sciences de Rouen,
boulevard de Bröglie,
76-*Mont-Saint-Aignan,*
Seine-Maritime.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Intervention de la dimérisation dans l'adsorption de monoxyde d'azote sur nitrure de bore.* Note (*) de MM. **Marc Matecki, André Thomy** et **Xavier Duval**, présentée par M. Maurice Letort.

L'adsorption de monoxyde d'azote sur le nitrure de bore présente des anomalies encore plus marquées que sur le graphite. Ces anomalies renforcent l'idée que, dans la phase initiale de sa formation, le film n'est pas dimérisé; ce n'est que pour un taux de recouvrement suffisamment élevé de la surface que se produirait la dimérisation, laquelle est totale en phase condensée tridimensionnelle.

Nous avons montré précédemment que les isothermes d'adsorption de monoxyde d'azote entre 77 et 95°K sur du graphite de surface homogène, présentaient une forme particulière, probablement due à la propriété de cet

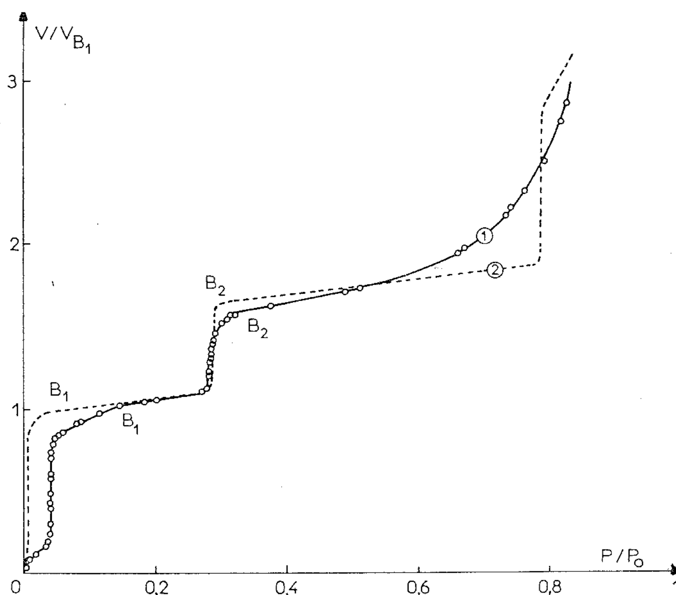


Fig. 1. — Isotherme d'adsorption de monoxyde d'azote à 78,3°K sur nitrure de bore (courbe 1) comparée à l'isotherme correspondante sur graphite (courbe 2).
Les quantités adsorbées et les pressions sont normées respectivement par rapport à la quantité adsorbée au point B_1 (V_{B_1}) et par rapport à la pression de vapeur saturante à 78,3°K (P_0 = 0,10 Torr).

adsorbat de se dimériser en phase condensée ([1]). Dans la présente Note, nous montrons qu'il en est de même en ce qui concerne le nitrure de bore (dont les paramètres cristallins sont très voisins de ceux du graphite).

Sur cet adsorbant les isothermes ne comportent que deux marches nettes contre trois sur graphite, mais ces deux marches sont, cette fois encore, de hauteur différente (*fig.* 1). L'absence d'une troisième marche semble

davantage imputable à une condensation intergranulaire (forte hystérèse dès les pressions relatives de 0,5) qu'à une hétérogénéité superficielle importante, comme le montre une étude antérieure effectuée au Laboratoire [2].

C'est l'évolution de la chaleur isostérique d'adsorption (q_{st}) qui est la plus inhabituelle, encore davantage que dans le cas du graphite (*fig.* 2).

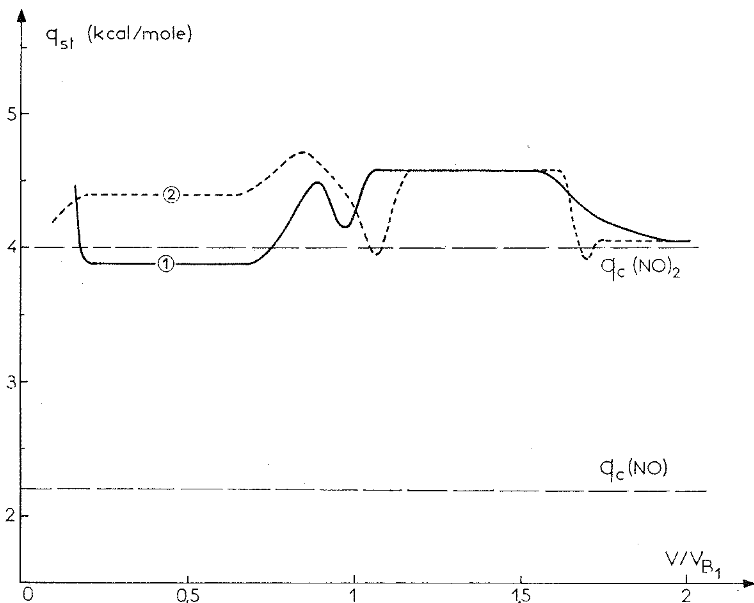


Fig. 2. — Variation, en fonction de V/V_{B_1}, de la chaleur isostérique d'adsorption du monoxyde d'azote sur nitrure de bore (courbe 1) et sur graphite (courbe 2). Ces courbes sont déduites de réseaux d'isothermes et correspondent à une température moyenne de 84°K.

Déjà avec cet adsorbant on était surpris par la faible valeur de q_{st} en première marche; or en ce qui concerne le nitrure de bore, dans la partie verticale de cette marche qui correspond à la formation d'une phase condensée bidimensionnelle, q_{st} n'atteint même pas la chaleur de condensation tridimensionnelle q_c; par conséquent, à ce stade de sa formation, la première couche ne peut être dimérisée et la chaleur d'adsorption doit alors être comparée à 2,2 kcal/mole (chaleur de condensation de NO non associé), sa plus faible valeur par rapport à celle obtenue sur graphite (3,8 contre 4,4 kcal/mole) s'expliquant en partie par le potentiel d'adsorption plus faible du nitrure de bore [*cf.* [2], [3], [4]]. Ce n'est qu'à partir de la seconde marche, que les molécules de monoxyde d'azote se diméri-

seraient en s'adsorbant. On peut se demander si cette marche intéresse la formation d'une deuxième couche dimérisée sur la première couche qui, elle, demeurerait à l'état non dimérisé. Mais alors la deuxième couche devrait être plus dense que la première, ce qui n'est pas compatible avec la plus faible hauteur de la deuxième marche par rapport à la première (*cf.* tableau et *fig.* 1). De plus, la chaleur correspondante apparaîtrait

TABLEAU

Comparaison des quantités adsorbées de monoxyde d'azote et de krypton en des points particuliers des isothermes à 77°K

Adsorbant	V_{B_1} (Kr) (cm³TPN/g)	$\frac{V_{B_1}(NO)}{V_{B_1}(Kr)}$	$\frac{V_{B_2}(NO)}{V_{B_1}(Kr)}$	σ_{B_1} (NO) (Å²)	σ_{B_2} (NO) (Å²)	σ_{B_2} (N_2O_2) (Å²)
Graphite	11,7	1,30	2,20	11,0	6,5	13,0
Nitrure de bore........	1,6	1,38	2,22	10,4	6,4	12,8

V_{B_1} (Kr) : quantité adsorbée de krypton au point B_1 de l'isotherme de 77°K;

V_{B_1} (NO) : quantité adsorbée de monoxyde d'azote au sommet de la première marche de l'isotherme de 77°K;

V_{B_2} (NO) : quantité adsorbée au point B_2 de la même isotherme;

σ_{B_1} (NO) : rapport de la surface au nombre de molécules adsorbées au point B_1 de l'isotherme de monoxyde d'azote;

σ_{B_2} (NO) : le même rapport relatif au point B_2 de la même isotherme.

La surface est déterminée en supposant qu'au point B_1 de l'isotherme de 77°K une molécule de krypton occupe 14,3 Å².

a priori relativement élevée pour une deuxième couche, quand on sait la rapide décroissance du potentiel d'adsorption d'une couche à la suivante [([5]), ([6]), ([7])] (signalons, de plus, que l'entropie différentielle d'adsorption atteint alors sa valeur minimale). Dans ces conditions, on pourrait penser que la seconde marche correspond à une dimérisation dans la première couche, dimérisation qui se produirait à la faveur d'une compression du film. Mais compte tenu de l'ordonnée du sommet de la seconde marche (point B_2), une telle hypothèse est également difficile à admettre, car elle conduit à une section d'encombrement du dimère qui, aussi bien dans le cas du nitrure de bore que du graphite, est voisine de 13 Å², soit une valeur excessivement faible ([8]) (*cf.* tableau).

En fait, il est fort probable que la formation du film ne s'effectue pas selon l'un ou l'autre des schémas simples avancés ci-dessus. En particulier, comme nous l'avons précédemment suggéré ([1]), il est possible que la formation de la deuxième couche entraîne une réorganisation de l'ensemble du

film ayant pour résultat une dimérisation plus ou moins complète de la première couche.

(*) Séance du 8 décembre 1971.

(1) M. Matecki, A. Thomy et X. Duval, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1485.
(2) J. Régnier, Résultats non publiés.
(3) S. Ross et W. Winkler, *J. Colloid. Sci.*, 10, 1955, p. 319.
(4) W. W. Pultz, *J. Colloid. Sci.*, 13, 1958, p. 397.
(5) W. H. Champion et G. D. Halsey, *J. Phys. Chem.*, 57, 1953, p. 646.
(6) A. Thomy et X. Duval, *J. Chim. Phys.*, 67, 1970, p. 286.
(7) Y. Lahrer, *Thèse*, 1970, Orsay-Paris.

(8) On trouve par des relations classiques telles que $\sigma = (M/\rho N)^{2/3}$ ou $\sigma = 3{,}464\,(M/4\sqrt{2}\,\rho N)^{2/3}$ (M, masse moléculaire; ρ, masse volumique; N, nombre d'Avogadro), une valeur proche de 17 $Å^2$, ceci dans un empilement le plus compact possible. Précisons en outre, que N_2O_2 cristallise dans le système monoclinique de paramètres a = 6,68 Å, b = 3,96 Å, c = 6,55 Å et β = 127°,9 (9), système dont la complexité rend difficile la comparaison des densités des différentes couches avec celles des plans cristallographiques.

(9) W. J. Dulmage, E. A. Meyers et W. N. Lipscomb, *Acta Cryst.*, 6, 1953, p. 760.

Centre de
Cinétique physique et chimique
du C. N. R. S,.
route de Vandœuvre,
54-Villers-Nancy,
Meurthe-et-Moselle.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude thermodynamique du système fondu nitrate d'argent-sulfate de potassium.* Note (*) de Mlles Catherine Vallet et Marie-Louise Saboungi [1], transmise par M. Pierre Rouard.

Nous complétons l'étude du système réciproque ($K^+, Ag^+//NO_3^-, SO_4^{--}$) par celle de la diagonale instable nitrate d'argent-sulfate de potassium, le solvant étant le nitrate d'argent. On trouve pour ce sel un coefficient d'activité légèrement inférieur à l'unité. En première approximation le potentiel chimique d'excès est rattaché à la variation d'énergie libre de la réaction d'échange.

Cette étude complète les résultats que nous avions déjà obtenus [2] pour le mélange contenant les mêmes ions, nitrate de potassium-sulfate d'argent. Le système ici considéré correspond à la diagonale instable du système réciproque ($K^+, Ag^+//NO_3^-, SO_4^{--}$), car on calcule pour la réaction d'échange



$$AgNO_3\,(l) + \frac{1}{2}K_2SO_4\,(l) \rightleftharpoons KNO_3\,(l) + \frac{1}{2}Ag_2SO_4\,(l)$$

une variation d'énergie libre, $\Delta G^0 = -4$ kcal d'après les tables de Rossini [3]. La double charge de l'anion sulfate introduit une dissymétrie au cours de l'opération de mélange.

Résultats expérimentaux. — Nous avons repris [4] avec un dispositif plus précis permettant de donner les températures de congélation commençante à 0°,02 près les mesures de Y. Doucet et coll. [5]. Le domaine de concentration étudié est compris entre les fractions molaires de 1 et 0,92, la dissolution devenant difficile pour des solutions plus concentrées. Le tableau rassemble les résultats de nos mesures.

En supposant que le corps dissous se dissocie totalement en trois ions, l'extrapolation à la concentration nulle de la courbe des abaissements cryoscopiques fournit une constante cryoscopique rationnelle $\lambda = 168{,}3$, soit une enthalpie de fusion L_1 de 2 742 cal/mole pour le nitrate d'argent, valeur tout à fait en accord avec celle choisie par Kelley [6] de 2 760 cal/mole.

Coefficient d'activité du nitrate d'argent. — Dans la description de la solution idéale on tient compte de la dissociation ionique des sels fondus. On suppose les ions répartis au hasard dans deux sous-réseaux suivant le signe de leur charge, il s'en suit qu'une solution ne peut être idéale que si les ions qui s'échangent ont des propriétés physiques quasiment identiques. Dans ce cas, les variations d'entropie de rotation et de vibration dues au mélange sont nulles et seule l'entropie de configuration demeure :

$$\overline{\Delta S}_1 = - R \operatorname{Log} x_1^0,$$

x_1^0, fraction ionique du sel AC est définie par

$$x_1^0 = x_{A^+} x_{C^-} = \frac{n_{A^+}}{\Sigma n^+} \cdot \frac{n_{C^-}}{\Sigma n^-},$$

c'est ce qui est communément appelé la notation de Temkin [7]. Le coefficient d'activité f_1 du solvant est obtenu à partir de la détermination du diagramme de phase par

$$\text{Log}\, x_1^0 f_1 = \frac{L_1}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta C}{R}\left(\frac{T_0}{T} - 1 - \text{Log}\frac{T_0}{T}\right),$$

où ΔC, différence entre les chaleurs spécifiques à l'état liquide et solide, est pris égal à 4,5 cal/mole.°C quelle que soit la température; T_0 est la température de fusion du nitrate d'argent pur.

TABLEAU

X_{AgNO_3}	T (K)	x_1^0	— Log f_1
1................	481,96	1	0
0,9952...........	479,48	0,9857	0,00014
0,9930...........	478,40	0,9792	0,00039
0,9920...........	477,91	0,9762	0,00037
0,9900...........	476,87	0,9704	0,00072
0,9852...........	474,38	0,9565	0,00144
0,9768...........	469,95	0,9325	0,0033
0,9720...........	467,49	0,9190	0,0040
0,9650...........	463,76	0,8997	0,0064
0,9620...........	462,14	0,8916	0,0073
0,9580...........	460,03	0,8808	0,0086
0,9490...........	455,24	0,8480	0,0116
0,9456...........	453,44	0,8351	0,0136
0,9360...........	448,39	0,7989	0,0162
0,9262...........	443,14	0,7873	0,0205

Les valeurs de Log f_1 sont données dans la quatrième colonne du tableau.

INTERPRÉTATION STRUCTURALE DU COEFFICIENT D'ACTIVITÉ. — Nous avons adopté ici la première approximation de Flood et Forland [8] pour décrire l'énergie interne du mélange. On ne tient compte que des interactions entre plus proches voisins de signe opposé et on suppose un mélange au hasard des ions dans les deux sous-réseaux. Dans le nitrate d'argent pur il n'existe que des contacts Ag^+-NO_3^-, dans le sel dissymétrique on considère les contacts K^+-$(SO_4)_{0,5}^-$.

Si on a n_{Ag} moles de $AgNO_3$ et n_K moles de KNO_3, on aura au total $(n_{Ag} + n_K) = (n_{NO_3} + 2\, n_{SO_4})$ contacts de ce type dans le mélange. De la même façon que Guggenheim [9] pour les solutions de molécules, on peut évaluer les nombres relatifs de contacts de chaque type, $k_{A\text{-}C}$:

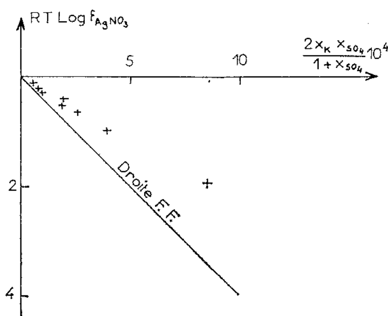
$$k_{Ag\text{-}NO_3} = \frac{n_{Ag}\, n_{NO_3}}{n_{Ag} + n_K}, \qquad k_{K\text{-}(SO_4)_{0,5}} = \frac{2\, n_K\, n_{SO_4}}{n_{Ag} + n_K},$$

$$k_{K\text{-}NO_3} = \frac{n_K\, n_{NO_3}}{n_{Ag} + n_K}, \qquad k_{Ag\text{-}(SO_4)_{0,5}} = \frac{2\, n_{Ag}\, n_{SO_4}}{n_{Ag} + n_K}.$$

L'énergie interne d'une mole de mélange s'écrit :

$$U = k_{Ag\text{-}NO_3} U^{\circ}_{AgNO_3} + k_{K\text{-}NO_3} U^{\circ}_{KNO_3} + k_{K\text{-}(SO_4)_{0,5}} U^{\circ}_{\frac{1}{2}(K_2SO_4)} + k_{Ag\text{-}(SO_4)_{0,5}} U^{\circ}_{\frac{1}{2}(Ag_2SO_4)}$$

U°_{AC} étant les énergies internes des sels purs AC.



+ Points expérimentaux.

Le travail de compression pouvant être négligé,

$$U = H = G + TS,$$

d'où en écrivant :

$$\overline{G}_{AgNO_3} = \left(\frac{\partial}{\partial n_{Ag}} + \frac{\partial}{\partial n_{NO_3}}\right) G,$$

$$(\overline{G}_{AgNO_3} - G^{\circ}_{AgNO_3}) + T(\overline{S}_{AgNO_3} - S^{\circ}_{AgNO_3}) = \frac{2\, n_K\, n_{SO_4}}{(n_{Ag} + n_K)^2} (\Delta G^o + T\, \Delta S^o).$$

On peut généralement négliger $T\,\Delta S^o$ devant ΔG^o, d'où

$$RT(\text{Log}\, x_1^0 f_1 - \text{Log}\, x_1^0) = RT\, \text{Log}\, f_1 = \frac{2\, n_K\, n_{SO_4}}{(n_{Ag} + n_K)^2} \Delta G^o$$

ou bien en fonction des fractions ioniques x_K et x_{SO_4} :

$$RT\, \text{Log}\, f_1 = \frac{2\, x_K\, x_{SO_4}}{1 + x_{SO_4}} \Delta G^o.$$

Sur la figure ci-dessus, on a porté le potentiel chimique d'excès du nitrate d'argent en fonction de $2\, x_K\, x_{SO_4}/(1 + x_{SO_4})$.

Conclusion. — La relation de Flood-Forland est en accord avec l'expérience pour le signe du logarithme du coefficient d'activité. On trouve, pour le potentiel chimique d'excès du solvant, l'ordre de grandeur de la quantité expérimentale. Un meilleur accord peut être attendu avec un calcul tenant compte des interactions entre second plus proches voisins. Cependant, il est à peu près certain [10] qu'il y a formation de groupes d'ions $(Ag\text{-}SO_4)^-$, aussi l'hypothèse de la répartition au hasard des ions apparaît comme une première approximation. Nous pensons, dans un

proche avenir, interpréter ces résultats par l'intermédiaire d'une théorie supposant le mélange non au hasard des ions de même signe.

(*) Séance du 8 décembre 1971.

(1) Attachée de Recherche au C. N. R. S. du Liban.

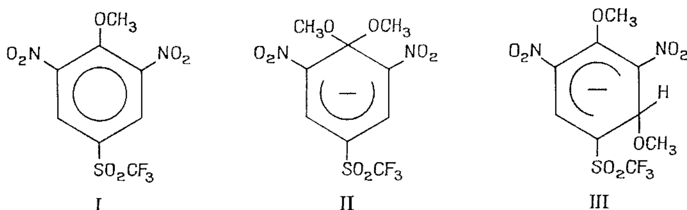
(2) C. Vallet et M. L. Saboungi, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 146.
(3) F. D. Rossini, *Selected Values of Chemical Thermodynamics*, U. S., N. B. S. Circular 500, 1952.
(4) M. L. Saboungi, *Thèse de Spécialité*, Aix-Marseille, 1971.
(5) Y. Doucet et J. A. Leduc, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 52.
(6) K. K. Kelley, *U. S. Mines Bull.*, 1936, p. 393.
(7) M. Temkin, *Acta Phys. Chim.*, U. R. S. S., 20, 1945, p. 411.
(8) H. Flood, T. Forland et K. Grjotheim, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 276, 1954, p. 289.
(9) E. A. Guggenheim, *Mixtures*, Oxford University Press, 1952.
(10) W. J. Watt et M. Blander, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 729.

Laboratoire de Thermodynamique
associé au C. N. R. S.,
Université de Provence,
Saint-Jérôme,
13-*Marseille*, 13e, *Bouches-du-Rhône*.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Complexes de Meisenheimer du dinitro-2.6 trifluorométhylsulfonyl-4 anisole.* Note (*) de MM. **François Millot, Jean Morel** et **François Terrier**, présentée par M. Paul Laffitte.

Les constantes de vitesse relatives à la formation et à la décomposition des complexes-1.1 et -1.3 [structures (II) et (III)] résultant de l'interaction des ions CH_3O^- avec le dinitro-2.6 trifluorométhylsulfonyl-4 anisole, I, ont été déterminées, ainsi que les constantes d'acidité correspondantes, à 20°C dans le méthanol. Aussi bien vis-à-vis de la formation du complexe-1.1 que de celle du complexe-1.3, l'acidité de I est beaucoup plus forte que celle du trinitro-2.4.6 anisole et de la dinitro-3.5 méthoxy-4 pyridine. (III) apparaît ainsi comme le complexe-1.3 le plus stable qui ait jamais été détecté.

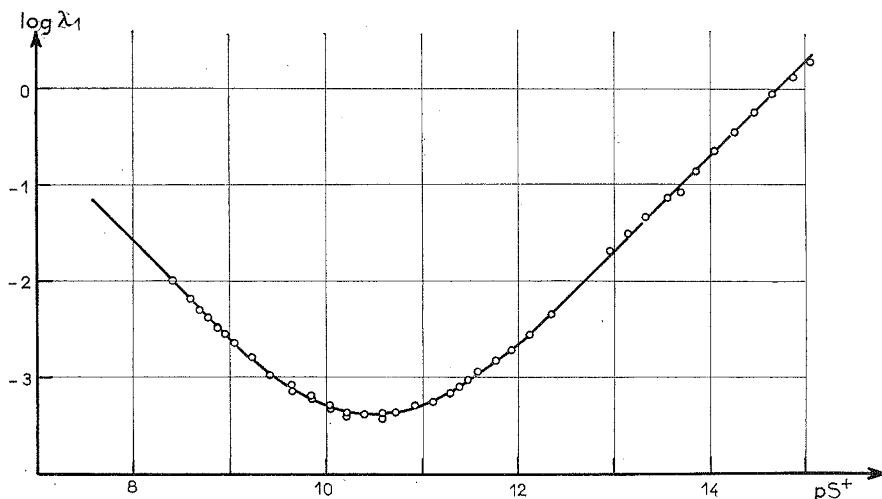
En étudiant les réactions des chloro-1 nitro-2 (-4) trifluorométhylsulfonyl-4 (-2) benzènes avec l'ion méthoxyde d'une part et des amines comme la morpholine ou la pipéridine d'autre part, Shein et coll. ont montré que le groupement $-SO_2CF_3$ possédait un pouvoir électroattracteur plus puissant que celui d'un groupe $-NO_2$; la différence est d'ailleurs plus accentuée en position para qu'en position ortho [1]. De manière assez surprenante, l'influence d'un tel substituant n'avait jamais été examinée dans le cadre des complexes de Meisenheimer; afin de combler cette lacune nous avons synthétisé le dinitro-2.6 trifluorométhylsulfonyl-4 anisole (I) et étudié sa réaction avec les ions méthoxyde en solution méthanolique.



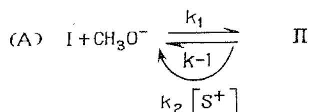
La formation du complexe-1.1 (II) ($\lambda_{max} = 465$ mμ) est totale dans une solution de méthoxyde de concentration aussi faible que 5.10^{-4} M de sorte qu'il s'est avéré nécessaire d'utiliser des milieux de plus faible basicité pour étudier la réaction. Nous avons donc préparé à partir de l'acide succinique précédemment utilisé par de Ligny [2], de l'acide benzoïque et de divers phénols (acides TH), un certain nombre de solutions tamponnées de même force ionique (4.10^{-2} M) que nous avons étalonnées à 20°C à l'aide d'une électrode à hydrogène [3]. En utilisant un même tampon à des taux de neutralisation T^-/TH différents, nous avons pu recouvrir régulièrement un domaine d'acidité allant du couple acide succinique-succinate ($T^-/TH = 0,43$) dont le $p\,CH_3OH_2^+$, que nous assimilerons désormais au pS^+, est égal à 8,39 et voisin de la neutralité

du méthanol au couple parachlorophénol-parachlorophénate ($T^-/TH = 1$) dont le pS^+ égal à 13,32 est voisin de celui d'une solution de méthoxyde 5.10^{-4} M, ce qui assure le recoupement avec les milieux les plus basiques.

Dans la mesure où la désionisation résultant de l'attaque directe de (II) par le proton solvaté S^+ ne peut, du moins dans les milieux les plus acides, être négligée devant la désionisation thermique, l'ionisation



de (I) correspond au schéma (A) ci-dessous dont l'étude cinétique peut s'effectuer spectrophotométriquement en suivant aussi bien la vitesse d'apparition que la vitesse de disparition de (II) puisque les deux processus obéissent à une même équation différentielle [4]. Comme la concentration de la molécule (I) est très faible, les cinétiques sont du



pseudo-premier ordre et la constante de vitesse apparente λ_1 dont les variations sont représentées sur un diagramme logarithmique (*fig.*) est donnée par l'équation ci-dessous où K*s* représente le produit ionique du méthanol :

$$\lambda_1 = k_2\,[S^+] + k_{-1} + k_1\,[CH_3O^-] = k_2\,[S^+] + k_{-1} + k_1\,\frac{Ks}{[S^+]}.$$

Aux pS^+ supérieurs à 12, l'ionisation est pratiquement totale et la réaction (1) impose sa vitesse; la droite correspondante

$$\log \lambda_1 = \log k_1 - pK\,s + pS^+,$$

de pente unité, fournit la valeur de k_1. Aux pS^+ inférieurs à 9,5, l'attaque par les ions S^+ devient déterminante et la droite $\log \lambda_1 = \log k_2 - pS^+$, de pente — 1, donne la valeur de k_2. Aux pS^+ compris entre 9,5 et 12, la valeur de la constante k_{-1} relative à la désionisation thermique n'est jamais prépondérante devant les termes $k_2\,[S^+]$ ou $k_1\,[CH_3O^-]$ et le graphe $\log \lambda_1 = f\,(pS^+)$ ne présente pas le palier qui permettrait d'atteindre directement k_{-1}. En utilisant les valeurs expérimentales obtenues pour

TABLEAU I

Constantes relatives à la formation des complexes-1.1 dans le méthanol, $t = 20°C$

	(I)	(IV) ([a])	(V) ([b])
k_1 ($l^{+1}.mole^{-1}.s^{-1}$)........	141	11,8	16,5
k_{-1} (s^{-1})................	$2,6.10^{-4}$	$6,05.10^{-4}$	$5,75.10^{-3}$
k_2 ($l^{+1}.mole^{-1}.s^{-1}$)........	$2,5.10^{6}$	–	–
pK....................	10,68	12,63	13,46

([a]) Valeurs de Fendler ([7]) ramenées à 20°C; ([b]) Réf. ([8]) et ([9]).

λ_1 à ces valeurs moyennes du pS^+, on peut néanmoins calculer point par point k_{-1} puisque k_2 et k_1 sont connues. Enfin, la valeur du pS^+ du tampon nécessaire à la demi-ionisation donne la valeur du pK relatif à l'ionisation de (I). Les résultats qui sont réunis dans le tableau I avec ceux relatifs au trinitro-2.4.6 anisole (IV) et à la dinitro-3.5 méthoxy-4 pyridine (V) illustrent bien le puissant effet attracteur du groupe $-SO_2CF_3$; on remarque notamment que (I) est très légèrement ionisé dans le méthanol pur. Bien que le taux d'ionisation soit faible (à peine 1 %) ce comportement est à rapprocher de celui précédemment observé pour le dinitro-4.6 benzofuroxanne et le dinitro-3.5 méthoxy-2 thiophène [([5]), ([6])].

L'utilisation d'un spectrophotomètre à flux stoppé nous a permis d'étudier l'interaction des ions CH_3O^- dans les milieux très basiques. Dès 3.10^{-3} M, on constate que l'apparition de (II) est précédée de la formation très rapide du complexe-1.3 (III) qui est complètement formé dans une solution de méthoxyde de potassium 0,15 M ($\lambda_{max} = 430$ mμ) et dont nous avons confirmé la structure par RMN. Le tableau II donne les valeurs des constantes de vitesse k'_1, k'_{-1} relatives à la formation et à la décomposition de ce complexe (III) ainsi que la valeur de

TABLEAU II

Constantes relatives à la formation des complexes-1.3 dans le méthanol, $t = 20^oC$.

	(I)	(IV) (a)	(V) (b)
k'_1 ($l^{+1}.mole^{-1}.s^{-1}$)................	750	690	275
k'_{-1} (s^{-1})........................	25	270	25
$K'_1 = \frac{k'_1}{k'_{-1}}$ ($l^{+1}.mole^{-1}$).............	30	2,56	11

(a) Valeurs de Bernasconi ramenées à 20°C (10); (b) Réf. (9).

la constante d'équilibre $K'_1 = k'_1/k'_{-1}$ correspondante. On constate que (III) est beaucoup plus stable que ses homologues dérivés de (IV) et de (V) *et est, en conséquence, le complexe-1.3 le plus stable qui ait jamais été détecté.*

(*) Séance du 15 novembre 1971.

(1) S. M. SHEIN, *Zh. Obschei. Khim.*, 37, 1967, p. 114 et 38, 1968, p. 1947.
(2) CL. DE LIGNY, P. F. M. LUYKX, M. REHBACH et A. A. WIENEKE, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 79, 1960, p. 713.
(3) J. C. HALLÉ, F. TERRIER et R. GABORIAUD, Résultats non publiés.
(4) J. LELIÈVRE, R. GABORIAUD et R. SCHAAL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 1246.
(5) W. P. NORRIS et J. OSMUNDSEN, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 2407.
(6) G. DODDI, G. ILLUMINATI et F. STEGEL, *J. Org. Chem.*, 36, 1971, p. 1918.
(7) J. H. FENDLER, E. J. FENDLER et C. E. GRIFFIN, *J. Org. Chem.*, 34, 1969, p. 689.
(8) P. BEMPORAD, G. ILLUMINATI et F. STEGEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 6742.
(9) F. TERRIER, A. P. CHATROUSSE et R. SCHAAL, 23e *Congrès I.U.P.A.C.*, Boston, juillet 1971.
(10) C. F. BERNASCONI, 23e *Congrès I.U.P.A.C.*, Boston, juillet 1971.

F. M., F. T. :
Physicochimie des Solutions,
E.N.S.C.P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris*, 5e.
J. M. :
Faculté des Sciences de Rouen,
76-*Mont Saint-Aignan,*
Seine-Maritime.

ÉLECTROCHIMIE. — *Chronoampérométrie à variation linéaire de potentiel : transfert électronique irréversible conduisant à la formation d'un film superficiel soluble chimiquement.* Note (*) de Mme **Anne-Marie Baticle**, MM. **René Rudelle**, **Daniel Schuhmann**, **Pierre Vennereau** et **Jacques Vernières**, présentée par M. Georges Champetier.

Le calcul des courbes courant-tension pour le modèle considéré a permis de mettre en évidence l'influence de l'étape chimique pour les faibles vitesses de balayage. L'ordre de grandeur de la constante de vitesse correspondante peut s'obtenir alors facilement à partir des données expérimentales.

Dans une Note précédente ([1]), la théorie de la méthode chronoampérométrique a été exposée pour le cas où des composés superficiels, solubles chimiquement, sont formés par une réaction électrochimique réversible. Cette étude est reprise ici dans le cas où l'étape électrochimique est totalement irréversible.

Le modèle peut être symbolisé par l'écriture suivante :



$$\text{site M} + A^- \rightarrow MA + e^-, \qquad MA + B \rightarrow \text{site M}^* + MAB,$$

où M et M* représentent des sites métalliques, A^- un anion et MAB le produit de dissolution.

L'équation différentielle reliant la densité de courant $i(t)$ au recouvrement superficiel $\theta(t)$ en MA s'écrit :

$$\frac{d\theta(t)}{dt} = \frac{i(t)}{K} - k_2\,\theta(t), \tag{1}$$

k_2 étant la constante de vitesse de la réaction chimique, K la densité de charges correspondant à la formation d'une monocouche sans réaction de dissolution.

Mais la densité de courant $i(t)$ s'écrit maintenant :

$$i(t) = k_1\,[1 - \theta(t)]\exp\left[\frac{\beta\, n\, \mathrm{FE}(t)}{\mathrm{RT}}\right], \tag{2}$$

où k_1 désigne la constante de vitesse apparente du transfert de charges quand la différence de potentiel métal/solution est nulle avec $E = E_i + vt$, E_i étant le potentiel de départ du balayage (pour $E = E_i$, $\theta = 0$), les autres paramètres ayant leur signification habituelle.

On passe à un système d'équations sans dimension en posant

$$\alpha = \frac{\beta\, n\, \mathrm{FE}_i}{\mathrm{RT}}, \qquad x = \rho\, t, \qquad \text{avec } \rho = \frac{\beta\, n\, \mathrm{F}\, v}{\mathrm{RT}}, \qquad \sigma = \frac{k_1 \exp(x)}{K\rho} \qquad \text{et } \delta = \frac{k_2}{\rho}.$$

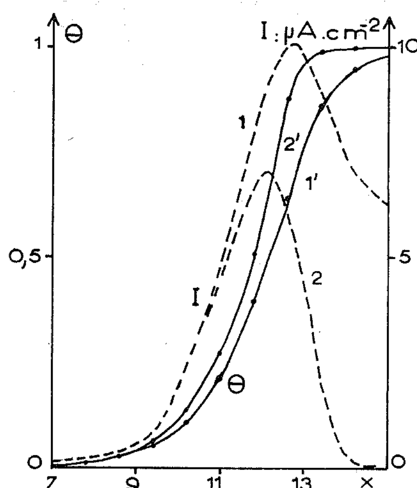


Fig. 1 *a*

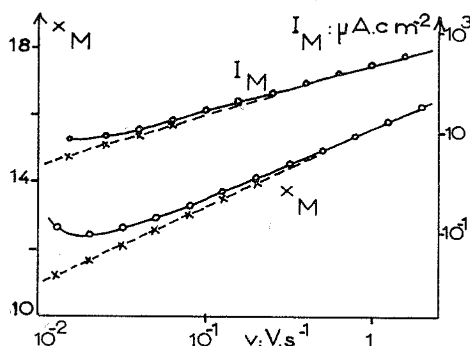


Fig. 1 *b*

Fig. 1 *a*. — Courbes représentatives des variations de $\theta(x)$ et $i(x)$ calculées pour $k_1 = 10^{-10}$ A.cm^{-2}, $v = 3{,}2.10^{-2}$ V.s^{-1}, K $= 30$ μCb.cm^{-2} et $k_2 = 0{,}2$ s^{-1} (courbes 1 et 1'), $k_2 = 0$ (courbes 2 et 2').

Fig. 1 *b*. — Variations de I_M et x_M en fonction de la vitesse de balayage en tension, correspondant à des courbes $i(x)$ calculées pour : $k_1 = 10^{-10}$ A.cm^{-2}, K $= 30$ μCb.cm^{-2} et $k_2 = 0{,}2$ s^{-1}.

On a alors

(3) $$\frac{d\theta(x)}{dx} = -[\sigma \exp(x) + \delta]\,\theta(x) + \sigma \exp(x)$$

et

(4) $$i(x) = k_1 (1 - \theta) \exp(\alpha) \exp(x).$$

L'intégration de l'équation différentielle (3) aboutit à une fonction que l'on ne peut pas étudier analytiquement :

(5) $$\theta(x) = 1 - \sigma \exp[-(\sigma e^x + \delta x)] \times \left\{ e^{(\delta+1)x} \left[\frac{1}{\delta+1} + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sigma^m e^{mx}}{m!\,(m+\delta+1)} \right] - \left[\frac{1}{\delta+1} + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sigma^m}{m!\,(m+\delta+1)} \right] \right\}.$$

Le courant a été calculé en fonction de x à partir des équations (4) et (5) à l'aide d'un ordinateur. La résolution numérique des équations (3) et (4) par la méthode de Taylor a permis de contrôler les résultats de l'intégration précédente.

La courbe représentative de $i = f(x)$ ne présente un maximum que si $v > (RT/\beta\, n\, F)\, k_2$ ou $\delta < 1$.

Deux exemples de courbes $\theta(x)$ et $i(x)$ calculées en présence et en l'absence de réaction chimique sont présentés sur la figure 1 *a*. Leur comparaison montre que cette réaction déplace le potentiel du maximum E_M vers des valeurs plus positives (dans le cas d'une oxydation) et augmente les valeurs du courant maximal I_M.

La figure 1 *b* montre que, toutes choses étant égales par ailleurs, les valeurs de E_M et I_M s'écartent sensiblement des lois trouvées en l'absence de réaction chimique associée ([2]) dans le domaine des faibles vitesses de balayage où la réaction chimique manifeste son influence.

Dans le cas où l'effet de la réaction chimique de dissolution est faible (δ petit), l'ensemble du problème peut être traité analytiquement en utilisant la méthode d'intégration de Picard et en se limitant à l'approximation du premier ordre. En posant $u = \sigma \exp(x)$, on trouve alors pour l'expression du courant en fonction de u :

$$(6) \qquad i(u) = \left\{ \exp(\sigma - u) + \delta \ln\left(\frac{u}{\sigma}\right) - \delta\,[E_1(\sigma) - E_1(u)] \exp \sigma \right\} k_1\, u \exp(x),$$

$E_1(u)$ étant la fonction exponentielle intégrale. Dans le cas où $\sigma \ll 1$, les approximations suivantes peuvent être retenues :

$$\exp(\sigma) \simeq 1, \qquad E_1(\sigma) \simeq -(\gamma + \ln \sigma),$$

où γ est la constante d'Euler. Le courant passe alors par un maximum pour une valeur u_M de u, telle que

$$(7) \qquad 1 - u_M + \delta \{ [1 + \gamma + \ln u_M + E_1(u_M)] \exp(u_M) - 1 \} = 0.$$

L'approximation utilisée dans le calcul est d'autant mieux justifiée que la vitesse de balayage considérée est voisine de celle à partir de laquelle l'effet de la réaction chimique de dissolution devient faible. Posons $u_M = u_0 + \Delta u$, u_0 étant la valeur de u correspondant au maximum en l'absence de réaction chimique de dissolution. On sait que $u_0 = 1$ ([2]). En posant Δu petit, on peut écrire, à partir de l'équation (7), en développant $E_1(u)$ en série :

$$(8) \qquad -\Delta u + \delta \left\{ e\,(1 + \Delta u) \left[1 - \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m (1 + \Delta u)^m}{m\, m\,!} \right] - 1 \right\} = 0.$$

En limitant le développement à la première puissance de Δu, on trouve, en revenant aux variables expérimentales :

$$(9) \qquad \frac{\beta\, n\, F\, \Delta E}{RT} = \frac{30\, k_2}{\left[\dfrac{8\, \beta\, n\, F\, v}{RT} - 51{,}6\, k_2 \right]},$$

où ΔE représente la variation de E_M due à la réaction chimique. Si l'on pose ΔE égale à la précision des mesures, l'équation précédente permet d'obtenir la vitesse minimale de balayage pour laquelle les effets de la réaction chimique de dissolution sont négligeables. Si ΔE est de l'ordre de 5.10^{-3} V, pour une réaction électrochimique mettant en jeu 1 électron, avec un coefficient de transfert de 0,5 et β (n F/RT) $\simeq$ 20 à 25°C, on trouve

$$v \simeq 5\, k_2, \quad (10)$$

v étant exprimé en $V.s^{-1}$ et k_2 en s^{-1}, le coefficient de proportionnalité étant en volts.

Les mesures doivent être effectuées en partie dans un domaine de vitesse de balayage tel que la réaction chimique ne se manifeste pas. Les résultats correspondant à ce domaine permettent de calculer les constantes k_1, K et β ([2]). La vitesse de balayage pour laquelle la loi de variation de E_M en fonction de $\ln \delta$ n'est plus linéaire permet, à l'aide de la relation (10), d'obtenir l'ordre de grandeur de la constante de vitesse de la réaction chimique. Bien entendu, l'écart à la loi caractéristique du modèle simple ne constitue pas un critère pour affirmer l'influence d'une réaction chimique. L'équation (7) (ou une équation plus raffinée obtenue avec des approximations d'ordre supérieur) permet facilement de dresser une table δ (u_M). Le comportement du maximum de courant peut être prévu à l'aide de cette table pour toute valeur de δ, et ceci peut constituer une première vérification du modèle considéré.

(*) Séance du 8 décembre 1971.

([1]) A. M. Baticle, P. Lemasson, R. Rudelle, P. Vennereau et J. Vernières, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1589.

([2]) S. Srinivasan et E. Gileadi, *Electrochim. Acta*, 11, 1966, p. 321.

Laboratoire d'Électrolyse
du C. N. R. S.,
1, *place Aristide-Briand,* 92-*Bellevue,*
Hauts-de-Seine.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur la signification d'une correction totale de chute ohmique dans les mesures potentiostatiques en présence d'un terme de réaction faradique. Cas d'une tension de consigne sinusoïdale.* Note (*) de MM. **Cal C. Herrmann**, **Claude Lamy** et **Pierre Malaterre**, présentée par M. Georges Champetier.

La condition de correction totale de chute ohmique précédemment définie (résistance de correction égale à la résistance d'électrolyte) est valable pour une tension de consigne sinusoïdale jusqu'à une fréquence d'un ordre de grandeur inférieure à la fréquence propre non amortie du système potentiostat-cellule électrochimique.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons pu définir la condition de correction totale de chute ohmique pour un potentiostat du premier ordre, et en présence d'une réaction faradique, à partir de l'équation réduite de la fonction de transfert F (p) du potentiostat bouclé sur l'interphase électrode-solution [équat. (2), ([1])]. Nous y avons également montré que la condition de correction totale de chute ohmique est réalisée à basse fréquence lorsque la résistance de correction R_c est pratiquement égale à la résistance d'électrolyte R_e. Cette dernière condition correspond à celle définie dans le cas d'un potentiostat parfait bouclé selon le montage précédemment utilisé ([1]).

Dans la présente Note, nous allons examiner la validité de cette correction totale à toutes les fréquences pour une tension de consigne sinusoïdale.

La condition de correction totale est obtenue lorsque la tension à l'interphase V_e est juste égale à la tension de consigne V_c, c'est-à-dire si $F(p) = \overline{V}_e(p)/\overline{V}_c(p)$ est identique à 1. Cela se traduit par $|F(\omega)| = 1$ et $\arg F(\omega) = 0\ (2\pi)$, où ω est la fréquence angulaire de la tension de consigne sinusoïdale. Pour examiner jusqu'à quelle fréquence ces conditions restent valables, remplaçons la variable de Laplace p par $j\omega$ (avec $j^2 = -1$), et introduisons la pulsation réduite $u = \omega/\omega_n$. On obtient ainsi le module et l'argument de F (ω), soit

(1) $$|F(\omega)| = [(1 + \lambda + \rho - u^2)^2 + 4z^2u^2]^{-\frac{1}{2}},$$

(2) $$\arg F(\omega) = -\operatorname{arc\,tg} \frac{2zu}{1 - u^2 + \lambda + \rho}.$$

Les courbes représentatives de $|F(\omega)|$ et $\arg F(\omega)$ ont déjà été calculées sous forme d'abaques ([2]) lorsque $\lambda + \rho \ll 1$, ce qui est réalisé pour une résistance faradique R_f assez élevée, ou un taux de résistance non compensée $\lambda = (R_e - R_c)/R_f$ assez voisin de 0. Elles sont données sur les figures 1

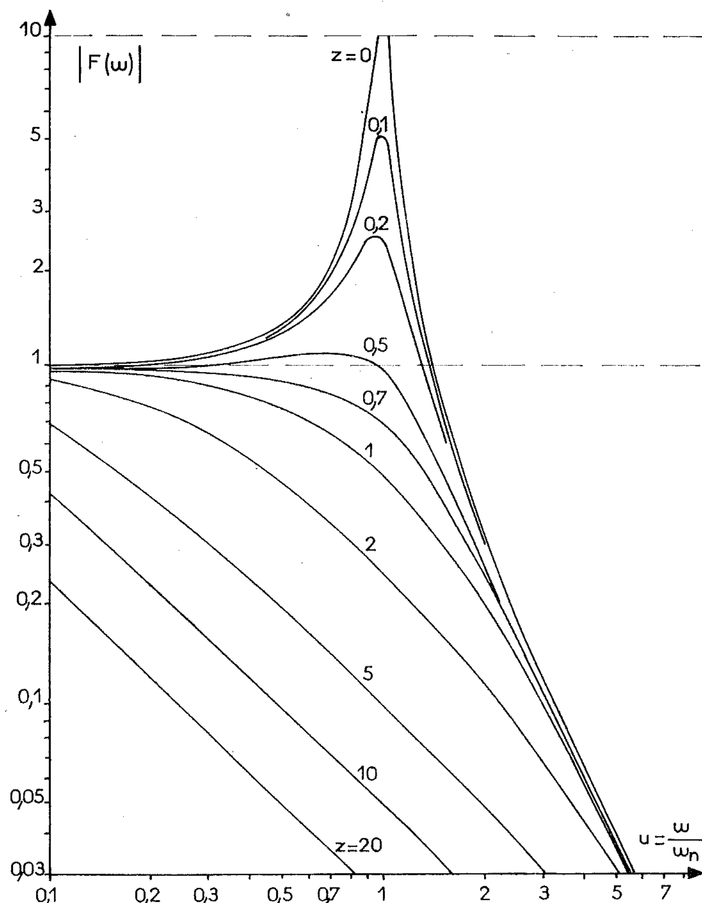


Fig. 1. — Abaques donnant le module de la fonction de transfert F (ω), en fonction de la fréquence réduite $u = \frac{\omega}{\omega_n}$ pour différentes valeurs de l'amortissement réduit z [d'après (²)].

et 2, les différentes valeurs de l'amortissement réduit z correspondant aux différentes valeurs de R_c étant calculées à partir de l'équation précédemment obtenue (¹).

On constate ainsi que la condition de correction totale est d'autant mieux réalisée que z est faible, sans toutefois atteindre la valeur limite nulle correspondant à l'instabilité du système, soit $0 < z < 1$.

Ces courbes montrent également que l'on ne pourra jamais obtenir une correction totale de chute ohmique pour toute fréquence même en augmentant la valeur de R_c au-delà de celle de R_e. On peut seulement obtenir une correction approchée, à x % par exemple [soit $|F(\omega)| \approx 1 \pm x$

et $\arg F(\omega) \approx -2z\sqrt{x}$] jusqu'à un ordre de grandeur de fréquence $\omega_n \sqrt{x}$ à condition que le facteur d'amortissement z soit suffisamment faible (z inférieur à 1) et surtout que le taux de résistance non compensée λ soit voisin de 0 [à x % près lorsque $\rho = (1/K)(R_t/R_f) \approx 0$]. En fait, cette dernière condition doit être remplie quelle que soit la forme de la tension de consigne V_c ([1]), si bien que la seule condition pratique, indépendante de la fréquence (inférieure à ω_n) et de la forme de V_c, pour obtenir une meilleure correction possible de chute ohmique, est celle précédemment

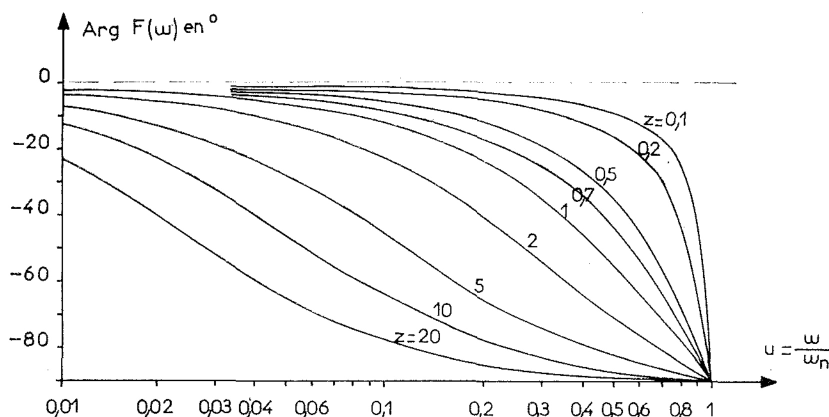


Fig. 2. — Abaques donnant l'argument de F (ω) en fonction de u pour différentes valeurs de z [d'après ([2])].

définie pour un système parfait (c'est-à-dire $R_c^* = R_e$, avec le montage utilisé). Dans ce cas, le facteur d'amortissement, défini précédemment ([1]), se réduira à

$$z = \frac{1}{2}\left(\frac{\tau}{K}\frac{R_t}{R_f} + \frac{\tau^0}{K}\right)\omega_n. \tag{3}$$

La fréquence propre étant définie par $\omega_n = \sqrt{K/\tau\tau^0}$, le facteur z varie comme $K^{-1/2}$, si bien qu'il peut prendre des valeurs très faibles avec les données usuelles [$\rho = (1/K)(R_t/R_f \ll 1$ et $\tau/K \ll \tau^0$].

Le tableau illustre ces résultats pour une cellule électrochimique ayant les paramètres suivants : $C_d = 2\,\mu F$, $R_e = 10\,\Omega$, $R_s = 40\,\Omega$ (soit $\tau^0 \approx 10^{-4}$ s), R_f variable de $10^3\,\Omega$ à $10^{-1}\,\Omega$, et pour un potentiostat avec $K = 10^4$ et $\tau/K = 10^{-6}$ s ou 10^{-8} s. La compensation totale de chute ohmique sera alors réalisée, à mieux de 1 % par exemple, dans les parties du tableau où $\lambda + \rho \leqq 10^{-2}$ et $z \leqq 1$, jusqu'à une fréquence de 0,1 ω_n, soit 10^4 rd/s pour $\tau/K = 10^{-6}$ s et 10^5 rd/s pour $\tau/K = 10^{-8}$ s.

TABLEAU

Valeurs du paramètre $\lambda + \rho$, et du facteur d'amortissement z pour différentes valeurs de R_f et R_c.

(La ligne supérieure des valeurs de z correspond à un potentiostat de $\tau/K = 10^{-6}$ s et celle inférieure à un potentiostat de $\tau/K = 10^{-8}$ s).

Le trait épais sépare les valeurs des paramètres où la précision est meilleure que 1 % (partie droite et supérieure du tableau).

R_c (en Ω).	0		5		9		9,9		10	
R_f (en Ω).	$\lambda + \rho$	z	$\lambda + \rho$	z	$\lambda + \rho$	z	$\lambda + \rho$	z	$\lambda + \rho$	z
		1,05		0,53		0,14		0,058		0,049
10^3.......	10^{-2}		0,0051		0,0011		0,0002		0,0001	
		10,0		4,77		0,92		0,10		0,010
		1,07		0,55		0,17		0,082		0,073
100......	10^{-1}		0,050		0,010		0,0011		0,00015	
		10,0		4,78		0,93		0,10		0,013
		1,30		0,79		0,41		0,33		0,32
10.......	1,0		0,50		0,10		0,011		0,0006	
		10,0		4,80		0,95		0,13		0,037
		3,55		3,14		2,85		2,79		2,78
1........	10		5,0		1,0		0,11		0,0050	
		10,3		5,05		1,20		0,37		0,29
		26,1		26,8		27,2		27,4		27,4
0,1.......	100		50		10		1,0		0,060	
		12,5		7,40		3,64		2,84		2,75

En conclusion, dans un système potentiostatique du premier ordre, il ne sera pas possible de réaliser une correction totale de chute ohmique, quelle que soit la fréquence. De plus, l'existence d'un terme de réaction faradique nécessite de choisir une valeur de la résistance de correction pratiquement égale à la valeur de la résistance d'électrolyte. Dans ces conditions, le facteur d'amortissement du système sera faible, et la correction sera quasi totale (à 1 % près) jusqu'à une fréquence d'un ordre de grandeur inférieure à la fréquence d'oscillation propre du système.

(*) Séance du 20 décembre 1971.

(¹) C. C. HERRMANN, C. LAMY et P. MALATERRE, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1593.

(²) J. CH. GILLE, P. DECAULNE et M. PELEGRIN, *Dynamique de la commande linéaire*, Dunod, Paris, 1967, p. 179, 182 et 183.

Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,
1, *place Aristide-Briand,*
92-*Bellevue, Hauts-de-Seine.*

PHYSIQUE DES MÉTAUX. — *Influence du carbone sur le frottement intérieur d'un alliage fer-nickel à basse température.* Note (*) de M. **Élie Conophagos**, Mme **Ludmila Hyspecka**, MM. **Jacques Plusquellec**, **Pierre Azou** et **Paul Bastien**, Membre de l'Académie.

Au moment de la transformation martensitique d'un alliage Fe-Ni-C il apparaît une augmentation brusque et temporaire du frottement intérieur. Le chauffage de la martensite récemment trempée entraîne l'apparition d'un pic important (110 Hz, 223 K) qui ne se manifeste qu'en présence du carbone. Ce pic peut être lié à l'interaction des dislocations mobiles créées au cours de la transformation martensitique et du carbone. Après vieillissement à 300 K de cette structure, ce pic disparaît.

La transformation martensitique des aciers est importante en raison de ses incidences pratiques, notamment de la formation de microfissures de trempe et de l'apparition de ruptures prématurées ou différées. Cependant, ces phénomènes sont le résultat d'interactions complexes faisant intervenir la transformation martensitique elle-même et la diffusion du carbone au cours d'un vieillissement de la martensite récemment trempée ([1]).

L'objet de cette Note est de présenter une méthode d'analyse de la transformation martensitique et des phénomènes qui en résultent en utilisant une technique de mesure du frottement intérieur qui, à notre connaissance, n'a jamais encore été utilisée avec succès pour ces études.

1. Technique expérimentale. — Nous avons choisi deux alliages A et B présentant des températures M_s relativement basses pour éviter, après la transformation martensitique sous forme de plaquettes lenticulaires, l'effet de revenu à la température de trempe :

— L'acier A présente une teneur en nickel de 24,5 % et de 0,43 % de carbone (nuance commerciale élaborée à l'air).

— L'alliage B, 34 % de nickel, est élaboré sous vide à partir d'éléments purs (teneur en carbone : $< 0,03$ %).

Après forgeage, les barreaux ont été soumis à un maintien (2 h, 1320 K) suivi d'un refroidissement à l'eau (300 K). Les températures M_s étant respectivement égales à 223 et à 245 K, ce traitement laisse subsister la structure austénitique à 300 K. Après usinage, les éprouvettes d'acier A ont subi un chauffage sous vide (3 h, 873 K) pour éliminer la majeure partie de l'hydrogène d'élaboration.

L'appareillage utilisé pour la mesure du frottement intérieur permet d'enregistrer Q^{-1} (oscillations libres) entre 77 et 400 K, l'éprouvette étant excitée en flexion (amplitude relative maximale : 1.10^{-5}) à des fréquences comprises entre 80 et 2 000 Hz ([2]).

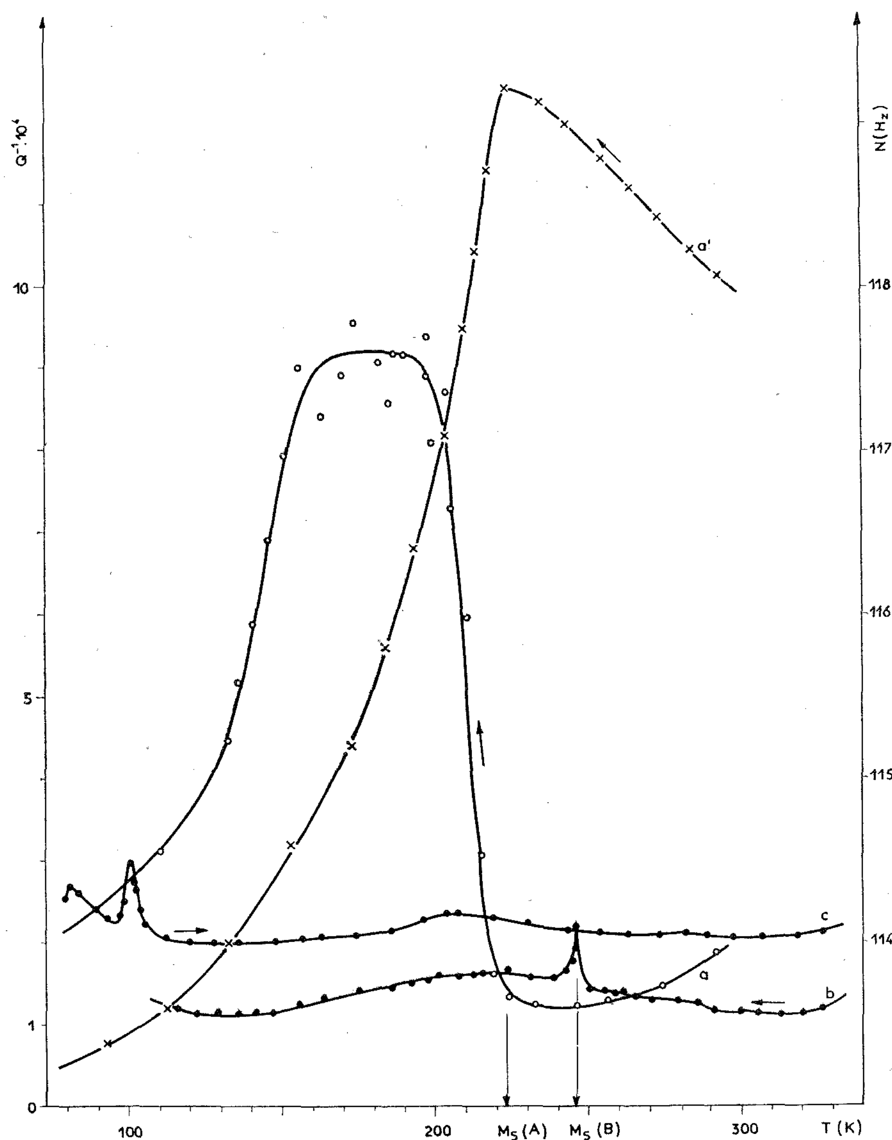


Fig. 1. — Variations de Q^{-1} (*a, b, c*) et de la fréquence (*a'*) en fonction de la température.

a, a' : au cours du refroidissement d'un alliage Fe-Ni-C à l'état austénitique;
b : au cours du refroidissement d'un alliage Fe-Ni;
c : au cours du chauffage d'un alliage Fe-Ni à l'état de martensite récemment trempée (77 K, 30 mn).

L'austénite de l'acier A étant paramagnétique à l'ambiante [3] et celle de l'alliage B ferromagnétique [4] nous avons utilisé un type d'excitation magnétique ou par percussion.

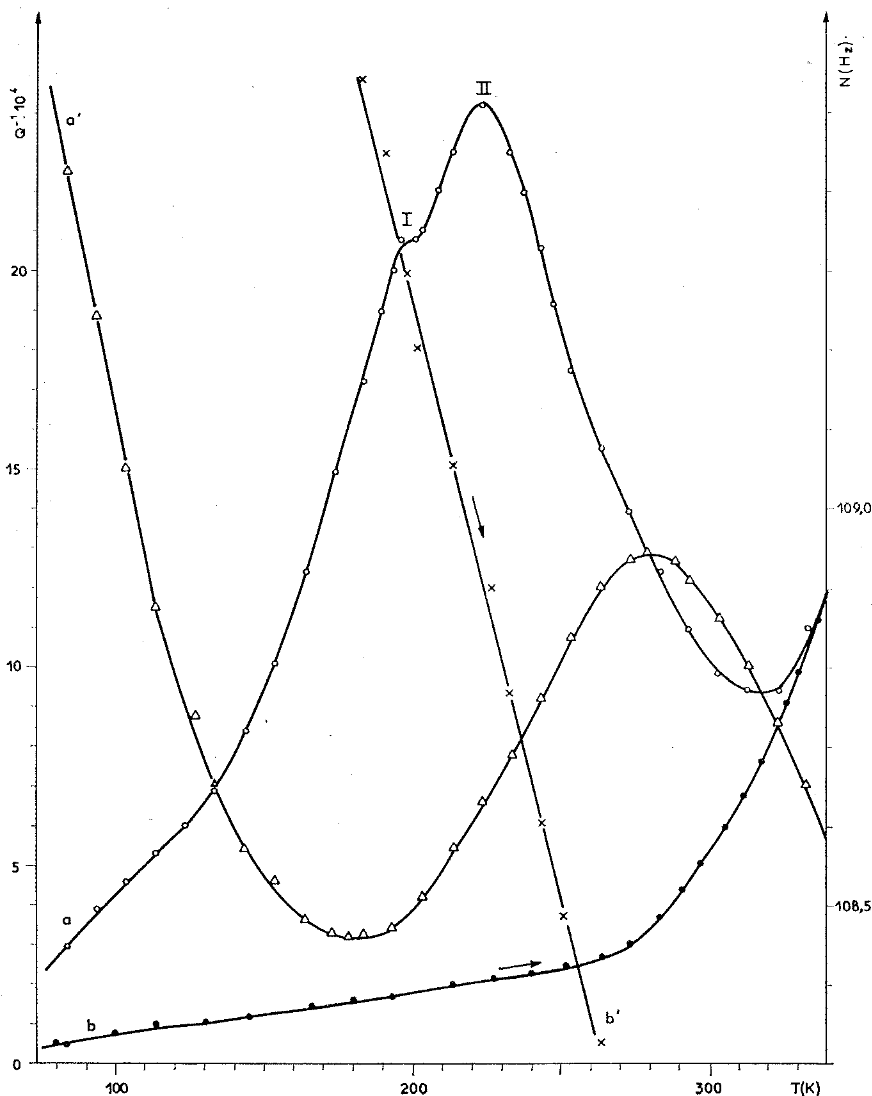


Fig. 2. — Variations de Q^{-1} (*a*, *b*) et de la fréquence (*a'*, *b'*) au cours du chauffage d'un acier Fe-Ni-C en fonction de la température.

a, *a'* : à partir d'un état récemment trempé (77 K, 30 mn);
b, *b'* : à partir d'un état vieilli (293 K, 60 mn).

2. Variations de Q^{-1} au cours d'un refroidissement continu a partir de 300 K, la structure de départ étant austénitique. — A partir de 300 K, nous avons adopté une vitesse de refroidissement de 1,3 K/mn; les variations de Q^{-1} sont reportées sur la figure 1 (courbes : *a* relative à l'acier A, *b* à l'alliage B). Sur la courbe *a*, Q^{-1}

diminue jusqu'à la température de 240 K, tandis que la fréquence de l'éprouvette augmente (courbe *a'*). A partir de 223 K, température M_s de l'acier A, Q^{-1} augmente très rapidement et reste ensuite sensiblement constant entre 195 et 160 K avant de décroître à nouveau. Corrélativement, à partir de 223 K, la fréquence diminue régulièrement, ce qui implique, car il ne s'agit pas d'un phénomène de relaxation, une diminution du module d'élasticité pendant le refroidissement, grâce à une possibilité accrue de déformation réversible en relation avec la formation de dislocations mobiles au cours de la transformation martensitique.

On constate également sur la courbe *a* une dispersion anormale de Q^{-1} entre 250 et 150 K. Ceci peut s'expliquer par la superposition à l'état vibratoire pseudo-périodique d'échelons élémentaires d'excitation provoqués à intervalles irréguliers par la formation de plaquettes de martensite. Ce phénomène débute à partir de M_s, s'accélère ensuite pendant le refroidissement et s'estompe lorsque la proportion de martensite atteint environ 80 %.

Dans l'alliage Fe-Ni (courbe *b* de la figure 1), ce phénomène ne se manifeste que très peu car la très faible teneur en carbone n'entraîne pas de déformations plastiques importantes.

3. Variations de Q^{-1} au cours d'un chauffage a partir de 77 K, la structure de départ étant martensitique récemment trempée ou vieillie. — Après trempe martensitique à 77 K, l'éprouvette est soumise à un maintien (30 mn, 77 K) conduisant à environ 95 % de martensite. Au cours d'un réchauffage continu, à une vitesse de 0,8 K/mn, on mesure Q^{-1}. Les variations sont indiquées sur les courbes *c* (*fig.* 1) et *a* (*fig.* 2) respectivement pour les alliages B et A. La fréquence des oscillations libres de l'éprouvette d'acier A est également portée sur la courbe *a'* (*fig.* 2). Pour une géométrie donnée des éprouvettes, elle représente, dans une transformation monotone, l'évolution du module d'élasticité dynamique en fonction de la température. Pour l'alliage B, on n'observe, par réchauffage à partir de la structure martensitique récemment trempée qu'un pic (100 Hz, 100 K) de très faible amplitude, tandis que pour l'acier A, la présence d'un pic II (110 Hz, 223 K) précédé d'un épaulement I est bien prononcée.

Le cas de l'acier A, comparé à celui de B, nous amène à penser à l'existence d'interactions possibles, lors de la montée en température de la martensite récemment trempée, entre les atomes interstitiels (carbone et hydrogène) et les dislocations mobiles dont la densité peut dépasser $10^{10}.cm^{-2}$ après transformation martensitique ([5]). Ces interactions sont confirmées par l'allure de la courbe des fréquences (courbe *a'* de la figure 2) et par la mesure de Q^{-1} à deux fréquences différentes (110 et 1840 Hz). En effet, pour la fréquence la plus élevée, nous avons constaté un déplacement de l'épaulement I vers les températures plus

élevées, tandis que le pic II était stationnaire. Ceci permet de faire l'hypothèse que I serait dû à la présence de l'hydrogène et II à celle du carbone.

La température du pic II étant indépendante de la fréquence, il semble que l'on puisse rapprocher cet effet de celui décrit par Guiu [5] dans le même domaine de températures, pour une martensite récemment trempée et de composition voisine. Guiu a montré, en l'expliquant par la théorie de Schoeck-Seeger [6], que des régimes pseudo-périodiques pouvaient se former dans l'évolution de la contrainte de glissement lors de variations discontinues ou cycliques de la vitesse de déformation. Ces phénomènes irréversibles doivent entraîner une augmentation de Q^{-1} (pic II) et déterminer une anomalie corrélative dans l'évolution du module d'élasticité, anomalie (croissance pour une élévation de la température) constatée sur la courbe *a'* de la figure 2.

Les courbes *b* et *b'* de la figure 2, relatives à l'acier A vieilli après trempe à 77 K grâce à un chauffage à 320 K suivi d'un maintien (1 h, 230 K) apportent une preuve supplémentaire à l'hypothèse précédente de l'interaction dislocations-interstitiels. En effet, après chauffage à partir de 77 K, d'une part la variation de Q^{-1} (courbe *b* de la figure 2) ne présente plus de pic observable et, d'autre part, l'évolution de la fréquence (courbe *b'*) est monotone, lorsque la température augmente.

(*) Séance du 8 décembre 1971.

(1) Mme L. Hyspecka, MM. J. Galland, J. Plusquellec, P. Azou et P. Bastien, *Mém. scient. Rev. Métal.*, 68, 1971, p. 471.

(2) E. Conophagos, J. Plusquellec, P. Azou et P. Bastien, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1322.

(3) G. F. Bolling et R. H. Richman, *Acta Met.*, 18, 1970, p. 673.

(4) R. G. Davies et C. L. Magee, *Metallurg. Trans.*, 1, 1970, p. 2927.

(5) F. Guiu, *Phil. Mag.*, 21, 1970, p. 365.

(6) G. Schoeck et A. Seeger, *Acta Met.*, 7, 1959, p. 469.

Institut de Physique des Métaux,
École Centrale des Arts
et Manufactures,
92-Châtenay-Malabry,
Hauts-de-Seine
et
Institut de Physique des Usines
Vitkovice,
Ostrava, Tchécoslovaquie.

THERMODYNAMIQUE MÉTALLURGIQUE. — *Densité du bismuth et des alliages bismuth-zinc à l'état liquide.* Note (*) de MM. **Philippe Bedon** et **Pierre Desré**, présentée par M. Georges Chaudron.

La masse spécifique du bismuth et des alliages (Bi, Zn) liquides a été déterminée entre le point de fusion et 600°C. Une anomalie a été décelée pour une composition voisine de la composition eutectique.

La masse spécifique du bismuth et des alliages (Bi, Zn) à l'état liquide, pour des teneurs en zinc allant jusqu'à 20 at. %, a été déterminée entre le point de fusion et 600°C par la méthode d'Archimède. L'application de la méthode au cas considéré consiste à immerger dans l'alliage, maintenu à la température choisie, un plongeur en métal, relié par un fil à une balance permettant la mesure de la poussée.

Tableau I

Densité de bismuth liquide

Méthode	$\rho^{271°C}$ (g.cm^{-3})	Coefficient de dilatation volumique	Année
Archimède	10,042	1,28.10^{-3}	1932 (3)
	10,07	–	1957 (4)
	10,031	1,28 »	1959 (5)
	10,059	1,24 »	1962 (6)
	10,022 ± 0,013	1,182 »	1963 (7)
	10,114 ± 0,020	1,078 »	1970 (8)
	10,049 ± 0,002	1,24 »	1971 (présent travail)
Méthode manométrique	10,070 ± 0,01	1,27 »	1921 (9)
	10,057 ± 0,025	1,26 »	1964 (10)
Méthode de bulles	10,031	1,30 »	1953 (11)
	10,26	1,62 »	1956 (12)
	10,068 ± 0,023	1,32 »	1964 (13)
	10,07	1,23 »	1967 (14)
Dilatométrie	10,02 ± 0,03	1,24 »	1922 (15)
	10,070	1,37 »	1929 (16)
	10,041 ± 0,004	1,29 »	1958 (17)
	10,020	1,25 »	1960 (18)
	10,05	1,41 »	1970 (19)
Pycnométrie	10,061	1,30 »	1961 (20)
	10,0481 ± 0,0008	1,264 »	1967 (21)
	10,035	1,38 »	1971 (22)

Nous avons utilisé des plongeurs en tantale massif et en tungstène fritté. Le fil de suspension en tungstène est de faible diamètre ($\varnothing = 5.10^{-2}$ mm) afin de diminuer la contribution de la tension superficielle. L'espace laboratoire est placé à l'intérieur d'un four sous atmosphère contrôlée d'argon. Un dispositif permet d'effectuer des adjonctions métalliques en cours d'expérience. La température est sondée dans l'alliage juste au-dessus du plongeur à l'aide d'un thermocouple.

TABLEAU II

Nature du plongeur	Zn (at. %)	T (°C)	ρ (g.cm^{-3})
Ta, W......	0	670	9,560
		600	9,647
		500	9,772
		400	9,893
		300	10,015
		260	10,065
Ta.........	3,47	500	9,725
		400	9,843
		300	9,963
		255	10,017
W..........	5,03	460	9,746
		400	9,818
		300	9,936
		260	9,985
Ta.........	5,60	460	9,728
W..........	7,05	460	9,701
W..........	7,18	460	9,698
		400	9,747
		300	9,889
		270	9,925
Ta.........	7,50	460	9,684
W.........	7,70	460	9,684
		400	9,745
		300	9,877
		250	9,938
Ta........	8,10	460	9,665
W.........	8,20	460	9,668
		400	9,745
		300	9,870
		250	9,932
Ta........	8,80	460	9,653
W.........	9,05	500	9,602
		400	9,726
		300	9,845
		280	9,870
W.........	9,71	460	9,64
		400	9,71
		300	9,83
		270	8,87
Ta........	10,75	460	9,614
W.........	12,71	460	9,566
W.........	15,03	500	9,453
		460	9,503

Le volume du plongeur à température ambiante est mesuré par immersion dans le mercure dont la densité est bien connue. Le coefficient de dilatation volumique du tantale ou du tungstène en fonction de la température, déduit des données citées par Bockris (1), permet de calculer le volume du plongeur à la température de la mesure.

Pour calculer la densité de l'alliage connaissant le poids apparent et le volume du plongeur, des corrections doivent être faites, dues à :

— la présence d'argon ou d'air au cours des expériences;

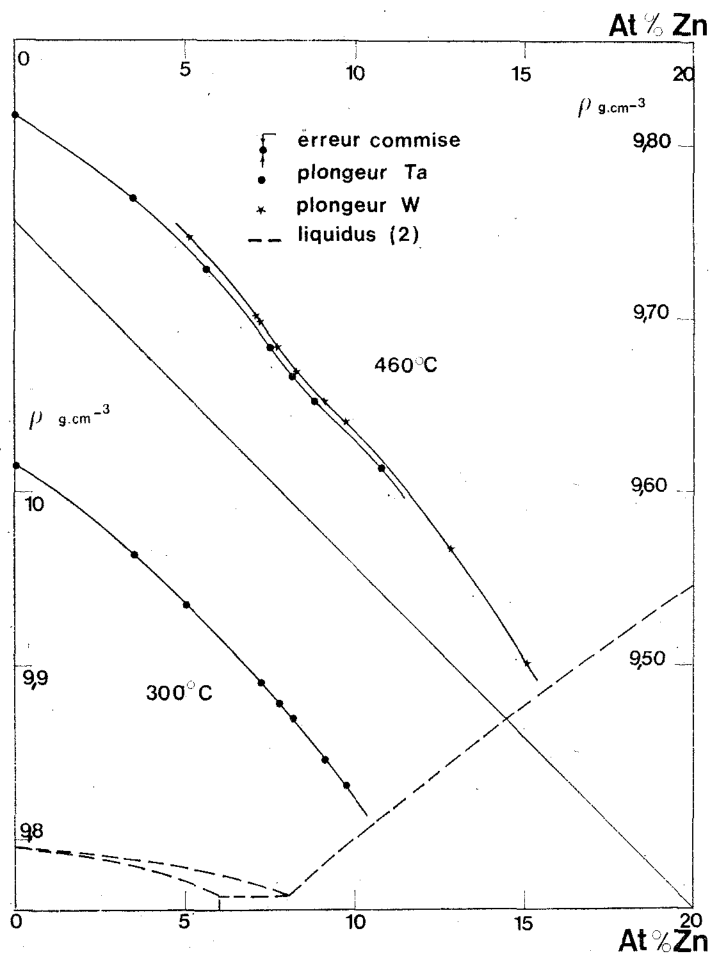
— l'immersion d'une partie du fil dans l'alliage;

— la contribution de la tension superficielle lorsque le fil de suspension traverse l'alliage.

Les valeurs numériques de la densité du bismuth pur sont données par la formule suivante :

$$\rho_{Bi} = 10,049 + 1,24.10^{-3}(t - 271) \pm 0,002.$$

Ces valeurs sont comparées dans le tableau I aux données de la littérature.



Le tableau II rassemble les valeurs obtenues pour la densité des alliages (Bi, Zn), interpolées à des températures fixes.

La figure représente la variation de la densité des alliages en fonction de la teneur en zinc, obtenue avec les plongeurs en tantale et en tungstène pour des températures 460 et 300°C. On remarque à 460°C une légère inflexion de la courbe au voisinage de la composition eutectique qui correspond à une diminution de densité.

Cette anomalie est significative car l'analyse soigneuse des erreurs maximales, sur les mesures ponctuelles d'une part et sur le profil de la courbe d'autre part, montre que cette inflexion dépasse sensiblement le domaine d'imprécision expérimentale.

(*) Séance du 8 décembre 1971.

([1]) J. O. M. Bockris, J. L. Jwhite et J. D. Mackenzie, *Physico-chemical measurements at high temperatures*, Butterworth Scientific Publications.
([2]) M. Hansen et K. Anderko, *Constitution of binary alloys*, Mc Graw-Hill Book Company Inc., New York, 1958.
([3]) A. Jouniaux, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 51, 1932, p. 677.
([4]) E. Gebhardt et K. Kostlin, *Z. Metallkunde*, 48, 1957, p. 601.
([5]) O. Pelzel, *Z. Metallkunde*, 50, 1959, p. 392.
([6]) S. W. Strauss, *J. Nucl. Mat.*, 5, nº 1, 1962, p. 12.
([7]) J. A. Cahill et A. D. Kirshenbaum, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25, 1963, p. 501.
([8]) P. E. Berthou et R. Tougas, *Met. Trans.*, 1970, p. 2978.
([9]) T. Hogness, *J. Amer. Chem. Soc.*, 43, 1921, p. 1621.
([10]) D. Cubicciotti, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 537.
([11]) A. Stauffer, *Thèse*, Göttingen, 1952.
([12]) G. Metzger, *Z. Phys. Chem.*, 211, 1956, p. 1.
([13]) L. D. Lucas, *Mém. scient. Rev. Métal.*, 61, nº 1, 1964, p. 1.
([14]) F. Sauerwald, *Advan. Phys.* (Suppl. *Phil. Mag.*), 16, nº 63, 1967, p. 545.
([15]) K. Bornemann et P. Siebe, *Z. Metallkunde*, 14, 1922, p. 329.
([16]) Y. Matuyama, *Sci. Rep. Tohoko Imp. Univ.* 1st serie, 18, 1929, p. 19.
([17]) F. J. Kenesha et D. Cubicciotti, *J. Phys. Chem.*, 62, 1958, p. 843.
([18]) E. Herezynska, *Z. Naturwiss.*, 47, 1960, p. 200.
([19]) A. R. Keskar et S. J. Hruska, *Met. Trans.*, 1, 1970, p. 1957.
([20]) Serpan, *Trans. A. I. M. E.*, 221, 1961, p. 1017.
([21]) N. Z. Nucker, *Z. Angew. Phys.*, 27, nº 1, 1969, p. 33.
([22]) A. F. Crawley et D. R. Kiff, *Met. Trans.*, 2, nº 2, 1971, p. 609.

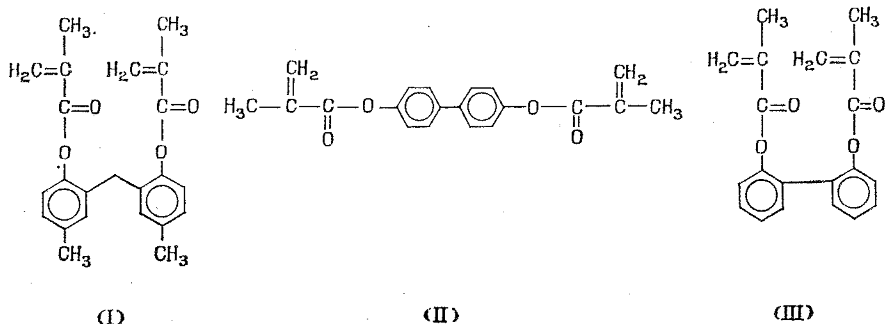
Laboratoire de Thermodynamique et Physicochimie métallurgiques associé au C. N. R. S., E. N. S. E. E. G., Domaine Universitaire, 38-Saint-Martin-d'Hères, Isère.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Synthèse et polymérisation des diméthacrylates de dihydroxybiphényle.* Note (*) de MM. **Christian Pinazzi, Hermann Hämmerer, Volker Steiner, Dominique Durand** et **Henri Gueniffey**, présentée par M. Georges Champetier.

La polymérisation de matrices phénoliques dans lesquelles les deux cycles aromatiques sont séparés par un méthylène, nous a conduits à envisager la synthèse de matrices plus rigides. Pour cette raison, nous avons étudié les diméthacrylates de dihydroxy-2.2′-biphényle et de dihydroxy-4.4′-biphényle. Leur étude a montré que le premier voit sa polymérisation démarrer spontanément à température ambiante, alors que son isomère 4.4′ nécessite la présence d'un amorceur radicalaire ou anionique. La réduction des polymères obtenus par $LiAlH_4$ a fourni des alcools polyméthylallyliques.

Les dérivés méthacryliques du dihydroxy-2.2′-diméthyl-5.5′-diphénylméthane ayant été soumis à la cyclooligomérisation ([1]) et à la cyclopolymérisation ([2]), nous avons envisagé la synthèse et l'étude des dérivés méthacryliques des dihydroxy-4.4′-biphényle (II) et dihydroxy-2.2′-biphényle (III). Les structures (II) et (III) diffèrent de la structure (I) par leur rigidité; en effet, l'absence de méthylène entre les noyaux aromatiques diminue la mobilité des noyaux l'un par rapport à l'autre.

Tableau



Nous obtenons (II) par action du chlorure de méthacryloyle sur le 4.4′-biphénol en présence de triéthylamine. Le produit solide obtenu est dissous dans $CHCl_3$ et précipité par l'éthanol. Il est soluble dans $CHCl_3$, C_6H_6, très peu soluble dans CCl_4 et l'alcool. Les microdéterminations C, H, les spectres de RMN et infrarouge, sont en accord avec la formule de (II).

Analyse : calculé %, C 74,53; H 5,59; trouvé %, C 74,43; H 5,60.

RMN : protons aromatiques entre $\delta = 7{,}1$ et $7{,}7.10^{-6}$; protons vinyliques entre $\delta = 5{,}76$ et $6{,}4.10^{-6}$; protons méthyléniques : $\delta = 2{,}1.10^{-6}$.

Infrarouge : carbonyle à 1730 cm^{-1}, fonction ester entre 1150 et 1230 cm^{-1}; double liaison C=C : 1640 cm^{-1}. Le spectre dans l'ultraviolet fait apparaître une bande B à 275 nm, $\varepsilon = 2\,650$ et une bande K à 242 nm, $\varepsilon = 21\,000$.

Le dérivé (III) peut être obtenu également par réaction d'estérification par le chlorure de méthacryloyle, mais les conditions opératoires sont plus délicates que pour (II) : la réaction est effectuée à 0°C dans le benzène-dioxanne, en présence de la quantité stœchiométrique de triéthylamine et d'un excès de chlorure d'acide. Il se forme une huile non cristallisable qui, en solution dans l'éther, est chromatographiée sur colonne de gel de silice. La pureté du produit est constatée par chromatographie sur couche mince. En estérifiant le 2.2'-biphénol par l'anhydride méthacrylique, et en utilisant les mêmes méthodes de purification que dans la précédente préparation, nous avons obtenu un composé identique. Les microdéterminations C, H et le spectre de RMN sont en accord avec la formule de (III).

Analyse : calculé %, C 74,54; H 5,59; trouvé %, C 74,48; H 5,53.

RMN : protons aromatiques : $\delta = 7{,}25.10^{-6}$; protons vinyliques : $\delta = 5{,}49$ à $5{,}9.10^{-6}$; protons méthyléniques : $\delta = 2{,}95.10^{-5}$.

Le spectre ultraviolet montre que le début de l'absorption se produit à 300 nm.

Le spectre RMN de (III) présente par rapport à celui de (II), un déplacement vers les hauts champs de 14 Hz pour les protons méthyléniques et de 16 Hz pour les protons vinyliques. Ceci s'explique bien si chacun des deux groupes de protons méthyléniques et vinyliques appartenant à une fonction ester d'un noyau tombe dans le cône d'anisotropie du noyau aromatique voisin pour certaines configurations privilégiées de la molécule. Il est aussi possible d'envisager un transfert de charge entre la double liaison et le noyau aromatique.

La polymérisation radicalaire de (II), amorcée par l'azobisisobutyronitrile (benzène à 80°C), donne un produit insoluble; les taux de conversion pouvant atteindre 84 %. Les déterminations analytiques donnent les résultats suivants : calculé %, C 74,53; H 5,59; trouvé %, C 74,20; H 5,50. Les spectres infrarouge des polymères montrent la disparition des bandes correspondant aux doubles liaisons vinyliques à 1640 cm^{-1}.

L'hydrolyse acide ou basique, ainsi que la réduction des fonctions ester par $LiAlH_4$ de ces polymères, ont été étudiées. Parmi les réactions de coupure, seule l'hydrolyse basique effectuée selon Kargin [3], permet de dégager le polymère méthacrylique, toutefois cette réaction n'est pas totale. Nous retrouvons ainsi le biphénol de départ et un composé

dont le spectre infrarouge présente certaines bandes caractéristiques d'un acide polyméthacrylique, en particulier : C=O à 1720 cm^{-1}. L'avantage de la coupure réductrice par $LiAlH_4$ sur les hydrolyses est de fournir une réaction totale qui redonne le biphénol de départ et un alcool polyméthylallylique qui s'isole plus facilement que les acides polyméthacryliques.

Les tentatives de polymérisation anionique de (II), amorcée par le naphtalènesodium ou le butyllithium, ne nous ont donné aucun résultat. Cette absence de réactivité peut être attribuée à la faible solubilité du diester, ce qui nous oblige à effectuer les réactions sous une très grande dilution.

Le diester (III) polymérise spontanément à température ambiante; il est très sensible à toute élévation de température et aux radiations ultraviolettes, ce qui indique une réactivité radicalaire très forte. Le spectre infrarouge du polymère est pratiquement identique à celui du polymère obtenu à partir de (II).

Avec une structure du type (III), nous pouvons supposer une polymérisation initiée par radicaux libres. Mais, nous pouvons rechercher la plus grande aptitude à la polymérisation de (III) dans ses différences structurales avec (II). Dans certaines conformations de (III), les doubles liaisons vinyliques sont très proches l'une de l'autre. Bien que ces conformations nécessitent une grande énergie, et soient assez peu probables, aucune expérience n'a permis de prouver que la réaction de polymérisation ne débutait pas par une réaction intramoléculaire des deux groupes vinyliques. Une autre cause de la plus grande réactivité de (III) vis-à-vis de la polymérisation pourrait être attribuée à une plus grande activation des doubles liaisons par suite d'un transfert de charge entre double liaison et noyau aromatique. En effet, nous avons vu que, pour certaines configurations, il pouvait y avoir recouvrement des orbitales d'une double liaison avec l'orbitale du noyau benzénique adjacent; ceci n'est évidemment pas possible pour (II).

Ainsi l'étude comparée de ces deux diesters méthacryliques isomères, nous a permis de mettre en évidence une différence fondamentale dans leur aptitude à la polymérisation.

(*) Séance du 22 novembre 1971.

(1) H. Kämmerer, J. Shukla, N. Oender et G. Scheuermann, *J. Polgmer Sc.*, 22, 1968, p. 213.
(2) H. Kämmerer, H. Gueniffey et C. Pinazzi, Travaux en cours.
(3) V. A. Kargin, V. A. Kabanov, S. Y. Mirlina et A. V. Vlasov, *Vysokomol. Soed.*, 3, n° 1, 1961, p. 134.

Organisch-Chemisehes Institut der Universität Mainz, République Fédérale Allemande et *Laboratoire de Chimie organique macromoléculaire, route de Laval, 72-Le Mans, Sarthe.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la formation de germes de sulfure de manganèse au cours de la sulfuration ménagée du fer dans des mélanges* H_2-H_2S. Note (*) de MM. **Bernard Blaise** et **Jean Bardolle**, présentée par M. Georges Chaudron.

Une étude de la formation de germes de sulfure de fer FeS dans des mélanges H_2-H_2S a été décrite dans une Note antérieure [1]. Au cours de ces expériences, et dans des conditions nettement réductrices pour FeS, on avait pu constater la présence de germes dont nous avons cherché à préciser la nature et l'orientation. Les résultats concernant cette question font l'objet de la présente Note.

Nous disposions d'échantillons polycristallins de fer pur contenant 1.10^{-6} de manganèse dont l'analyse et la préparation ont été précisées antérieurement [1]. Ces échantillons ont été traités dans l'appareil

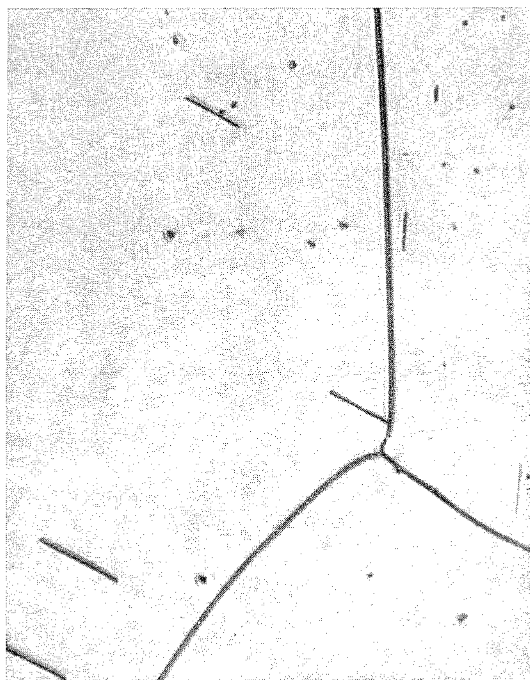


Fig. 1. — Microphotographie de la surface du métal (G × 200)

à sulfuration déjà décrit, et dans des conditions réductrices pour le sulfure de fer. Le rapport de pression choisi p_{H_2S}/p_{H_2} était égal à 14.10^{-4} dans un domaine de température s'étendant de 770 à 900°C. A l'intérieur de ce domaine de température, la surface des échantillons reste spéculaire même

après un temps de traitement de 2 h 30 mn. Par contre, à 900°C, température proche du point de transformation $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ du fer, on obtient des germes de diverses formes et notamment des bâtonnets, comme on peut le voir sur la figure 1.

Afin de préciser la morphologie et la nature des germes, ceux-ci ont été étudiés, d'une part au microscope à balayage et, d'autre part, à la microsonde électronique.

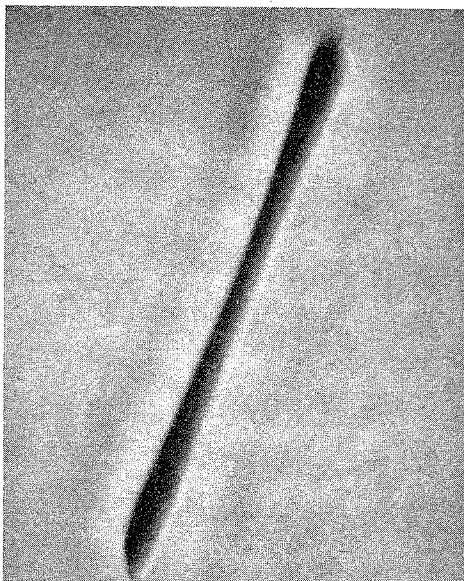


Fig. 2. — Aspect d'un germe au microscope à balayage (G × 1200)

Le microscope à balayage a permis d'observer en particulier les germes en forme de bâtonnets. Comme on peut le voir sur la figure 2, le métal sur le bord du germe se présente en creux par rapport au reste de la surface.

Avec la microsonde, il a été seulement possible d'effectuer une analyse qualitative. Les figures 3 et 4 donnent la répartition en soufre et en manganèse. Ces éléments sont, comme on le constate, localisés essentiellement dans les germes. Il n'a pas été possible de préciser s'il s'agit d'un composé défini, MnS par exemple ou un composé de Mn, Fe et S car, par suite de la faible épaisseur des germes, le métal sous-jacent intervient lors du dosage du fer. Quoiqu'il en soit, nous avons uniquement décelé la présence de Mn et de S à l'exclusion de tout autre élément tel que Cr, Co, Cu, Ni et O.

On voit donc qu'aux alentours du point de transformation $\alpha \rightleftharpoons \gamma$, le manganèse, pourtant en très faible quantité dans le métal (1.10^{-6}),

a tendance à remonter en surface et à réagir sur le mélange H_2S-H_2 pour former probablement MnS stable dans ces conditions [*cf.* ([2])]. Le fait d'être à température assez élevée et aux alentours du point de transformation du fer peut faciliter la diffusion en volume du manganèse.

Étant donné le caractère de croissance très épitaxique des germes de forme allongée, comme le montre la figure 1, leurs directions ont pu être étudiées en relation avec l'orientation du métal sous-jacent. Elles ont été

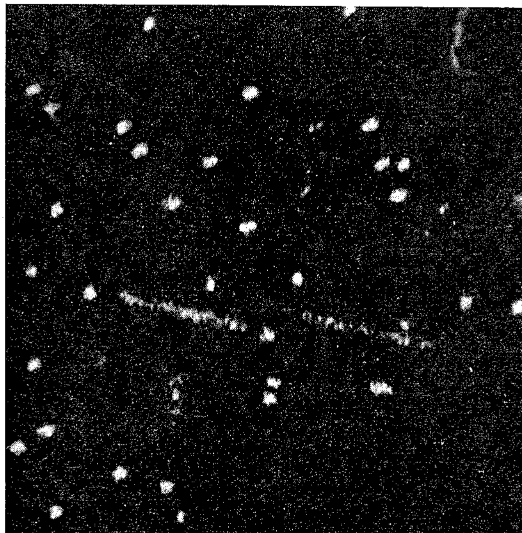


Fig. 3. — Image X du soufre à la microsonde électronique

déterminées avec un même échantillon sur trois plans proches respectivement de (100), (110) et (321), par la méthode de Laue en retour. Dans le cas du plan proche de (100) les germes suivent les traces de plans (110), (211) et (321) du fer α, très inclinés sur la surface. Dans le cas où la surface du métal est proche de (110) on retrouve les traces des plans (110), (211) et (321) très inclinés sur cette surface. De même sur le plan voisin de (321) les germes en forme de fins bâtonnets suivent des traces d'autres plans (321) très inclinés sur la surface.

Donc, dans les trois cas étudiés, d'une part les germes s'orientent parallèlement aux traces des plans de glissement du fer α : (110), (211) et (321) sur la surface de ce métal et, d'autre part, ces plans de glissement sont presque perpendiculaires à la surface.

Ces résultats d'orientation sont à rapprocher de ceux obtenus avec des germes de fayalite Fe_2SiO_4 formés par attaque du fer pur dans des

mélanges H_2-H_2O [3]. On retrouve, dans les deux cas, une direction des germes parallèle aux traces de plans de glissement du fer sur la surface.

Nous avons donc vérifié que les impuretés, même à très faible concentration (1.10^{-6}), peuvent migrer à la surface et réagir avec l'atmosphère

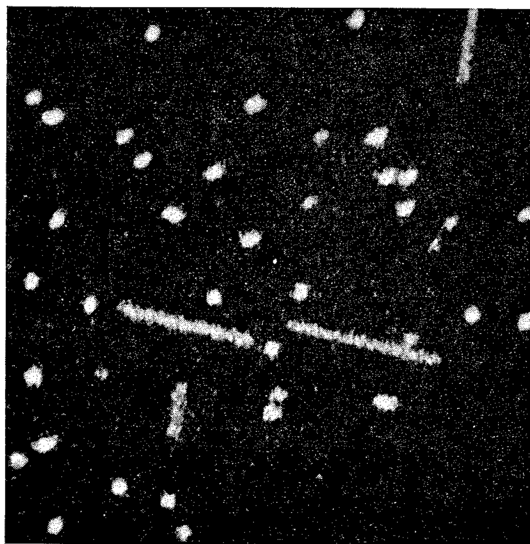


Fig. 4. — Image X du manganèse à la microsonde électronique

gazeuse pour former des germes, ceci dans le cas où leur affinité pour le réactif gazeux est grande. Les germes en bâtonnets formés dans ces conditions s'orientent sur la surface suivant les traces de plans de glissement du métal.

(*) Séance du 8 décembre 1971.

(1) B. BLAISE et A. GENTY, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1125.
(2) F. D. RICHARDSON et J. H. E. JEFFES, *J. Iron Steel Inst.*, 6, 1952, p. 165.
(3) B. BLAISE et J. BARDOLLE, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 588.

Laboratoire de Chimie des Solides,
Faculté des Sciences d'Orléans,
45-Orléans-02, Loiret.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'obtention, la stabilité thermique et la structure de polychélates métalliques.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Antinelli** et **Michel R. Pâris**, présentée par M. Georges Champetier.

Parmi les possibilités offertes par la chélation des ions métalliques par des coordinats polydentés, on peut envisager la formation de polymères linéaires dans lesquels l'atome métallique, par sa chélation au moyen de molécules tétradentées participerait à l'élaboration de la chaîne macromoléculaire, en donnant naissance à un polymère de coordination que nous appellerons plus simplement polychélate.

Nous résumons dans la présente Note un ensemble de résultats obtenus en chélatant un certain nombre de cations métalliques par de telles molécules, les sites de coordination se situant dans des positions en général symétriquement opposées pour permettre la formation de chaînes. Les coordinats utilisés étaient toujours des diacides organiques, les deux groupements carboxyliques étant situés au voisinage de deux autre sites de coordination qui pouvaient être de l'azote hétérocyclique (type pyrazinique ou quinoxalinique) ou de l'azote d'un groupement aminé aromatique, ou encore de l'oxygène d'un groupement phénolique. C'est ainsi que nous avons étudié les polychélates métalliques des diacides substitués suivants :

acides pyrazine dicarboxyliques-2.3 et -2.5 (2.3-PYD et 2.5-PYD); acides quinoxaline dicarboxylique-2.3 (2.3-QDC) et naphtoquinoxaline dicarboxylique-2.3 (2.3-NQDC); acides diamino-2.5 benzène dicarboxylique-1.4 (DAT) et diamino-4.4′ biphényl-dicarboxylique-3.3′ (BDC) et enfin acide dihydroxy-4.4′ biphényl-dicarboxylique-3.3′ (PDDC).

Ce choix de coordinats devait permettre d'observer l'influence des divers paramètres suivants sur les propriétés de polychélates obtenus : influence de la position des sites de chélation, influence du nombre de noyaux aromatiques accolés, influence du remplacement de l'azote hérétocyclique par de l'azote aminé et par de l'oxygène phénolique, influence de deux noyaux aromatiques conjugués (cas des biphényles), enfin influence de la nature de l'ion métallique central. La propriété retenue pour observer ces différents effets était la stabilité thermique mesurée par la température de début de décomposition du polychélate déterminée par analyse thermogravimétrique classique et confirmée par analyse thermique différentielle.

La préparation des polychélates dépendait essentiellement de la solubilité des coordinats dans les différents solvants : peu solubles dans les milieux organiques usuels, les coordinats hétérocycliques l'étaient un peu plus à froid ou à chaud dans l'eau. Dans ce cas les polychélates étaient obtenus par précipitation dans le ballon d'un extracteur contenant une solution aqueuse de sel métallique tamponnée par les ions acétate, le

coordinat étant placé dans la cartouche de l'extracteur type Kumagawa d'où il était extrait à chaud pendant quelques heures. Dans le cas des coordinats aromatiques plus solubles dans les solvants organiques que les précédents, la préparation des dérivés métalliques était réalisée plus simplement par addition lente de la solution aqueuse de sel métallique à la solution du coordinat dans le solvant approprié (DMF, DMSO, ou alcool éthylique). Tous les polychélates ainsi préparés étaient des précipités microscristallins de couleur variable avec la nature du cation métallique et ayant l'aspect de poudres après séchage. Tous se sont révélés complètement insolubles dans la plupart des solvants connus, ce qui n'a pas permis de détermination de masse moléculaire.

En ce qui concerne donc la *stabilité thermique* des composés obtenus, nous avons observé les différents points suivants :

Le cuivre donne des polychélates peu stables, alors que ceux du plomb et du cadmium sont parmi les plus stables. Les polychélates du nickel et du cobalt ont des stabilités équivalentes. Les sels de mercure et d'argent sont décomposés à des températures assez basses, tandis que les alcalino-terreux présentent une stabilité nettement plus élevée, souvent supérieure à 400°C.

Nous donnons comme exemple un tableau des valeurs des températures de déshydratation (t_1) et de début de décomposition (t_2) des polychélates de l'acide 2.5-PYD.

		Températures (°C)	
	Couleur	t_1	t_2
Mn-2.5-PYD, 2 H_2O	Jaune	175	340
Pb-2.5-PYD	Blanc	–	360
Cu-2.5-PYD, 2 H_2O	Vert	110	280
Co-2.5-PYD, 2 H_2O	Jaune	180	320
Ni-2.5-PYD, 5/2 H_2O	Vert	190	325
Fe-2.5-PYD, 5/2 H_2O	Noir	150	270
Cd-2.5-PYD	Rose	–	335
Zn-2.5-PYD, 2 H_2O	»	180	310
UO_2-2.5-PYD, 2 H_2O	Jaune	55	290
Ag_5 (2.5-PYD)$_4$	»	–	220
Hg-2.5-PYD	»	–	220
Ba-2.5-PYD, H_2O	Blanc	130	500
Ca-2.5-PYD, 4 H_2O	»	115	435
Sr-2.5-PYD, 5 H_2O	»	105	455

Nous avons aussi comparé la stabilité des polychélates d'un même cation, d'abord entre le 2.5-PYD et le 2.3-PYD : les deux courbes représentatives de stabilités thermiques sont sensiblement confondues, sauf pour le cadmium (température de début de décomposition $t_2 = 275°C$ pour Cd-2.3-PYD). En considérant ensuite le 2.3-PYD, le 2.3-QDC et le 2.3-NQDC, nous avons observé l'influence de l'addition de noyaux accolés sur un

coordinat donné. Alors que dans le cas de polychélates à base quinone « les températures de décomposition des chélates de cuivre montrent un accroissement régulier avec l'augmentation du nombre de noyaux conjugués dans le coordinat » [1], nous avons observé les températures de début de décomposition suivantes : Cu-2.3-PYD : 240°C; Cu-2.3-QDC : 270°C; Cu-2.3-NQDC : 180°C et dans le cas du cobalt : Co-2.3-PYD : 320°C; Co-2.3-QDC : 340°C; Co-2.3-NQDC : 315°C.

En comparant les polychélates du 2.5-PYD et ceux du 2.5-DAT nous notons des stabilités supérieures dans le cas du coordinat hétérocyclique sauf pour Cd (Cd-2.5-PYD : $t_2 = 335$°C et Cd-2.5-DAT : $t_2 = 355$°C) et pour Pb (Pb-2.5-PYD : $t_2 = 360$°C et Pb-2.5-DAT : $t_2 = 370$°C).

La stabilité diminue ensuite fortement lorsque les coordinats comportent deux noyaux conjugués, tels que les acides BDC et PDDC, l'écart atteignant 150°C entre Pb-DAT et Pb-BDC. Le remplacement dans le cycle chélatant de la fonction amine par une fonction phénol se traduit par une augmentation des stabilités thermiques de 20 à 40°C.

En ce qui concerne la stabilité thermique des polychélates nous aboutissons finalement aux conclusions suivantes :

A. La stabilité thermique du coordinat n'est pas un facteur prédominant. Rappelons en effet que les températures de décomposition des coordinats étudiés sont respectivement :

Coordinats	2.5-PYD	2.3-PYD	2.3-QDC	2.3-NQDC	DAT	BDC	PDDC
t_2 (°C).......	150	160	170	170	280	225	225

Seuls parmi les aromatiques les polychélates de l'acide DAT ont des stabilités thermiques conformes à celles que l'on était en droit d'attendre le composé de cuivre étant une exception puisqu'il est moins stable que le coordinat seul ($t_2 = 240$°C). Les acides 2.5-PYD, 2.3-PYD, 2.3-QDC et 2.3-NQDC, dont les températures de décomposition sont basses donnent des polychélates très stables. Cette remarque nous amène à notre deuxième conclusion :

B. Si l'on ne tient pas compte du cation engagé dans le polychélate, la stabilité thermique est essentiellement fonction de la nature du cycle de chélation et des atomes de ce cycle.

Ceci est particulièrement net lorsque nous comparons les polychélates des acides 2.5-PYD et DAT d'une part, ceux des acides BDC et PDDC d'autre part. Dans ce dernier cas nous vérifions la règle selon laquelle les liaisons —O—M ... O— sont plus stables que les liaisons —O—M ... N—.

En ce qui concerne la *structure* des composés préparés, faute d'avoir pu effectuer des mesures de masses moléculaires, pour les raisons indiquées précédemment, un certain nombre de résultats militent en faveur d'une chaîne polymère, probablement assez courte. Les analyses révèlent en

effet pour la grande majorité des composés préparés une stœchiométrie coordinat : métal de 1 : 1 compatible avec une structure linéaire. En outre une étude infrarouge met bien en évidence la structure chélate s'accompagnant d'un déplacement de la bande C=O du groupement carboxylique avec dédoublement de la vibration correspondant aux deux modes de vibration symétrique et antisymétrique du COOH ionisé comme nous l'avions déjà montré dans le cas de l'acide pyridine-2 carboxylique et de ses chélates ([2]). En outre une étude des susceptibilités magnétiques entre la température de l'air liquide et la température ambiante, effectuée sur les dérivés du cuivre et du nickel, montre que la valeur des moments magnétiques correspond à un environnement octaèdrique des cations métalliques, quatre positions étant satisfaites par deux molécules de coordinat; les deux autres sont occupées soit par les anions, soit par des molécules de solvant. Ces présomptions demandent évidemment une confirmation par une analyse structurale aux rayons X : la détermination de la structure complète par cette technique est actuellement en voie d'achèvement dans le cas du polychélate de cobalt avec le 2.3-PYD : les résultats déjà obtenus confirment pleinement les hypothèses que nous avons proposées.

(*) Séance du 20 décembre 1971.

([1]) H. W. Coble, *Thèse Ph. D.*, University of Nebraska, 1966; *Diss. Abstr.*, B, 27, (10), 1967, p. 3446-3447.

([2]) M. R. Pâris, G. Thomas et J. C. Merlin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 707.

Chaire de Chimie minérale
de l'Université de Lyon I,
43, *boulevard du Onze-Novembre,*
69-*Villeurbanne, Rhône.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Dimorphisme présenté par les sulfates doubles anhydres* $TlM^{III}(SO_4)_2$ *et* $NH_4M^{III}(SO_4)_2$ (M^{III} = Ga, Cr, Fe, V, Sc). Note (*) de MM. **René Perret** et **Pierre Couchot**, présentée par M. Paul Laffitte.

Les sulfates doubles anhydres $TlM^{III}(SO_4)_2$ et $NH_4M^{III}(SO_4)_2$, décrits antérieurement comme hexagonaux et isotypes de $KAl(SO_4)_2$, peuvent également se présenter sous une autre forme, rhomboédrique. Les sulfates doubles d'indium $M^I In(SO_4)_2$ (M^I : K, NH_4, Rb, Cs et Tl) appartiennent également à cette famille rhomboédrique.

Les sulfates doubles anhydres $M^IM^{III}(SO_4)_2$ isotypes de $KAl(SO_4)_2$ (groupe spatial P 321) [(1), (2)] ont été le plus souvent obtenus par déshydratation des aluns correspondants, mais ils peuvent également être préparés par d'autres voies. En utilisant le mode opératoire décrit par Cola (3), le sel double anhydre précipite par chauffage, à 250°C, d'une solution sulfurique de $M^I_2SO_4$ et $M^{III}_2(SO_4)_3$ pris dans le rapport molaire 1/1. Il peut être également préparé aisément par synthèse thermique (4) : les sulfates simples, très finement broyés et soigneusement mélangés, sont chauffés en ampoules scellées sous vide à des températures comprises entre 200 et 550°C, pendant des durées variant entre 12 h et plusieurs semaines.

D'une façon très générale, nous avons pu constater qu'avec M^I = K, Rb et Cs, les préparations précédentes conduisent à des composés identiques caractérisés par une forme cristalline unique; il n'en est plus de même lorsque nous avons M^I = Tl ou NH_4.

Prenons comme exemple le cas de $TlFe(SO_4)_2$. Préparé par déshydratation de l'alun, ce composé apparaît hexagonal. Obtenu par synthèse thermique à 250°C, il présente un diffractogramme de poudre totalement différent du précédent et appartient apparemment à une forme cristalline qui ne paraît pas avoir été signalée. Par la méthode de Cola ou par synthèse thermique à 550°C, nous avons préparé des produits différents des précédents; toutefois, leurs diffractogrammes, qui présentent des pics de diffraction situés aux mêmes emplacements, mais avec des intensités variant d'un échantillon à l'autre, peuvent s'interpréter comme constitués de deux familles de raies, l'une correspondant à une forme hexagonale, l'autre à une variété inconnue. La comparaison des intensités relatives montre que la forme hexagonale apparaît prépondérante dans un échantillon obtenu par synthèse thermique à 550°C, alors qu'elle n'est présente qu'en faible proportion dans un échantillon préparé par la méthode de Cola.

De fins monocristaux de cette variété nouvelle, fragiles et de très petite taille, à la lumite d'utilisation, ont été obtenus par évaporation lente d'une solution sulfurique chauffée au-dessus de 280°C. L'analyse chimique vient confirmer la formule $TlFe(SO_4)_2$ attribuée à ce composé. Les résultats obtenus lors de l'étude radiocristallographique conduisent à proposer l'appartenance de ces cristaux au groupe de Laue $\bar{3}\,m$. Comme les réflexions observées, en indexation hexagonale, obéissent toutes à la condition $-h+k+l=3\,n$, seuls peuvent être retenus les trois groupes spatiaux R 32, R $\bar{3}\,m$ et R 3 m. Les valeurs des paramètres, obtenues après affinement, sont rassemblées dans le tableau I ($d_{obs} = 4{,}39$; $d_{calc} = 4{,}50$ pour $Z_{rh} = 1$).

Les autres composés isolés, qui présentent cette propriété de dimorphisme, sont souvent obtenus, comme $TlFe(SO_4)_2$, sous forme de mélanges des variétés hexagonale et rhomboédrique et nous allons donner un aperçu des résultats expérimentaux observés. Une comparaison des intensités relatives des raies les plus intenses de chaque variété permet d'indiquer laquelle apparaît comme prédominante dans le mélange.

$TlV(SO_4)_2$: variété rhomboédrique seule par déshydratation de l'alun [6]; mélange des variétés rhomboédrique (dominante) et hexagonale par synthèse thermique à 280°C.

$TlCr(SO_4)_2$: variété hexagonale seule par déshydratation de l'alun [6]; mélange des deux variétés, en proportions sensiblement égales par synthèse thermique à 550°C.

$TlGa(SO_4)_2$: variété rhomboédrique seule par synthèse thermique à 550°C; mélange des variétés hexagonale (dominante) et rhomboédrique par déshydratation de l'alun.

$TlSc(SO_4)_2$: variété hexagonale par cristallisation d'une solution aqueuse à la température ambiante; mélange des variétés hexagonale (dominante) et rhomboédrique par synthèse thermique à 520°C [8].

$NH_4Ga(SO_4)_2$: variété hexagonale par déshydratation de l'alun [5]; mélange des variétés hexagonale et rhomboédrique (traces) par synthèse directe à 250°C.

$NH_4Sc(SO_4)_2$: variété hexagonale par évaporation d'une solution aqueuse [7]; mélange des variétés hexagonale et rhomboédrique (dominante) par synthèse thermique à 260°C [3].

$NH_4Fe(SO_4)_2$: variété hexagonale seule par déshydratation de l'alun [9]; mélange des variétés hexagonale et rhomboédrique [traces [10]] par synthèse directe à 250°C.

$NH_4V(SO_4)_2$: toujours obtenu sous forme rhomboédrique quel que soit le mode opératoire.

TABLEAU I

Paramètres cristallins des formes hexagonale et rhomboédrique de $TlM^{III}(SO_4)_2$ *et* $NH_4M^{III}(SO_4)_2$

	Forme hexagonale (Z = 1)			Forme rhomboédrique (Z = 1)		
	a_{hex} (Å)	c_{hex} (Å)	v (Å³)	a_{rh} (Å)	α	v (Å³)
$TlFe(SO_4)_2$	$4,85_5$	$8,33_5$	169	$8,70_1$	32°15′	167
$TlV(SO_4)_2$	$4,82_7$	$8,22_9$	166	$8,72_8$	32 6	167
$TlCr(SO_4)_2$	$4,77_7$	$8,40_6$	166	$8,80_6$	31 25	165
$TlGa(SO_4)_2$	$4,75_6$	$8,37_8$	164	$8,79_6$	31 30	163
$TlSc(SO_4)_2$	$5,03_0$	$8,29_9$	181	$8,57_9$	34	176
$NH_4Fe(SO_4)_2$	$4,83_5$	$8,29_1$	167	$8,6_0$	32 30	164
$NH_4V(SO_4)_2$	–	–	–	$8,60_5$	32 30	164
$NH_4Ga(SO_4)_2$	$4,75_5$	$8,33_9$	163	$8,70_9$	31 38	161
$NH_4Sc(SO_4)_2$	$5,02_7$	$8,27_2$	181	$8,54_4$	33 36	173

Le tableau I rassemble les paramètres cristallins de ces différents composés, sous l'une et l'autre forme; la variété rhomboédrique y apparaît systématiquement plus compacte que la forme hexagonale.

Ces résultats nous ont amené à reprendre l'étude des sulfates doubles d'indium; en l'absence de toute étude sur monocristaux, que nous n'avions pas réussi à obtenir de taille suffisante, nous avions proposé une indexation des raies des diffractogrammes de ces composés dans le système monoclinique ([11]) : la maille monoclinique envisagée est une maille multiple de basse symétrie. Les aluns anhydres d'indium sont isotypes de la variété rhomboédrique de $TlFe(SO_4)_2$. Les valeurs affinées de leurs paramètres sont rassemblées dans le tableau II.

TABLEAU II

Paramètres cristallins des sulfates doubles d'indium ($Z_{rh} = 1$)

	a_{hex} (Å)	c_{hex} (Å)	$\frac{c}{a}$	a_{rh} (Å)	α	v (Å³)
$KIn(SO_4)_2$	$4,87_5$	23,91	$4,9_0$	$8,45_3$	33°31′	164
$NH_4In(SO_4)_2$	$4,90_2$	24,69	$5,0_4$	$8,70_3$	32 42	171
$RbIn(SO_4)_2$	$4,90_8$	24,95	$5,0_8$	$8,77_8$	32 26	173
$CsIn(SO_4)_2$	$4,95_6$	26,41	$5,3_3$	$9,25_8$	31 3	187
$TlIn(SO_4)_2$	$4,91_9$	24,95	$5,0_7$	$8,78_7$	32 30	174

Cette étude montre que les sulfates doubles de type « aluns anhydres » sont susceptibles d'appartenir à l'une des trois familles monoclinique, hexagonale et rhomboédrique. Le type cristallin semble être non seulement lié aux dimensions du cation monovalent, comme dans le cas des aluns, mais encore à celles du cation trivalent.

Dans le cas des sulfates doubles anhydres $TlM^{III}(SO_4)_2$ et $NH_4M^{III}(SO_4)_2$, nous nous proposons d'examiner les conditions permettant d'obtenir préférentiellement la variété hexagonale ou la variété rhomboédrique, car ces deux formes ne semblent pas susceptibles de se transformer l'une en l'autre.

(*) Séance du 20 décembre 1971.

(1) L. Vegard et A. Maurstad, *Z. Kristallogr. Dtsch.*, 69, 1929, p. 519.
(2) J. M. Manoli, P. Herpin et G. Pannetier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 98.
(3) M. Cola, *Gazz. Chim. Ital.*, 90, 1960, p. 2210.
(4) J. Bernard, P. Couchot et F. Theobald, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1119.
(5) W. Franke et G. Henning, *Acta. Cryst.*, 19, 1965, p. 870.
(6) N. Strupper, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 2451.
(7) R. Perret et B. Rosso, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1038.
(8) O. Erämetsä et M. Haukka, *Suom. Kem.*. B, 39, 1966, p. 242.
(9) J. Bernard et P. Couchot, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 709.
(10) Cette forme n'est identifiée que par trois raies de faible intensité qui n'appartiennent pas à la variété hexagonale, mais correspondent aux trois raies les plus intenses de $NH_4V(SO_4)_2$.
(11) J. Bernard, P. Couchot et R. Perret, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1066.

Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, 21-Dijon, Côte-d'Or

et

Laboratoire de Chimie physique, Faculté des Sciences, 32, rue Mégevand, 25-Besançon, Doubs.

CHIMIE MINÉRALE. — *Décomposition pyrogénée du 1.2-dibromo-1.1.2.2-tétrafluoroéthane en présence d'oxygène et de différents autres gaz oxygénés.* Note (*) de MM. **Marcel Chaigneau** et **Georges Le Moan**, présentée par M. Paul Laffitte.

Entre 400 et 600°C, des quantités croissantes de brome sont libérées. De plus, selon les conditions expérimentales, les composés suivants snt été identifiés : HBr, CF_2BrH, CF_2Br_2, C_3F_6BrH, $C_3F_6Br_2$, C_4F_8 et $C_4F_8Br_2$.

Dans le cadre d'une étude générale entreprise en vue de déterminer les composés formés au cours de l'utilisation de différents agents halogénés comme extincteurs d'incendie [(1), (2)], nous rendons compte dans cette Note des expériences qui ont été réalisées à partir du dibromotétrafluoroéthane en raison des réserves qui ont été exprimées à son égard quant à sa toxicité (3).

Rappelons que les essais ont été conduits en présence d'air, d'oxygène, de dioxyde et de monoxyde de carbone ainsi que de vapeur d'eau seule ou associée aux gaz précédents. Les décompositions ont toutes été réalisées en tubes scellés selon une méthode statique déjà décrite (2). Cependant, dans le cas présent, des tubes ont été maintenus à 400, 500, 550 et 600°C pendant les durées variables : 10 mn et, le plus souvent, 1 h. Après refroidissement, les tubes ont été ouverts sur la cuve à mercure et, après élimination du brome libre, les gaz ont été analysés à l'aide de réactifs spécifiques et, finalement, par spectrométrie de masse. La formation de composés liquides n'a jamais été constatée.

Le produit commence à se décomposer à 400°C en libérant du brome libre et en attaquant très légèrement la paroi des tubes en verre. Ce phénomène qui s'accentue par élévation de température, est moins intense en présence du dioxyde et du monoxyde de carbone et, surtout, de la vapeur d'eau lorsqu'elle est utilisée seule. Précisons que l'attaque du verre est accompagnée de la formation de tétrafluorosilane et d'hexafluorodisiloxane, sauf en présence d'eau ou de monoxyde de carbone.

Les résultats d'analyse des phases gazeuses sont reproduits dans le tableau ci-joint, abstraction faite du brome libre qui n'a pas fait l'objet d'un dosage particulier et qui s'est combiné très rapidement au mercure dès l'ouverture des tubes.

La fraction résiduelle a fait l'objet d'un examen particulier par spectrométrie de masse, ce qui a permis d'identifier non seulement $C_2F_4Br_2$ en excès mais aussi quelques composés dont la nature présente des particularités en relation avec les conditions expérimentales.

TABLEAU

Conditions expérimentales		Composition centésimale de la phase gazeuse					
Gaz	Température (°C)	CO_2	CO	O_2	SiF_4	Composés éthyléniques	Fraction résiduelle
Air	400	27,6	0,6	1,2	8,8	0,6	61,2
	500	22,0	3,5	1,7	9,0	0,2	63,6
Oxygène	500	26,2	1,3	28,6	18,7	–	25,2
	550 (*)	47,2	–	8,1	15,1	–	29,6
Oxygène + eau	500	71,4	0	8	0	0	20,6
	550 (*)	82,7	–	2,3	0	–	15,0
CO_2	500	97,7	–	0	0	–	2,3
	550 (*)	75,9	–	0	16,3	–	7,8
	550	45,2	0	0	3,5	0	51,3
	600	23,4	0	0	1,5	0	75,0
CO_2 + eau	500	90,0	0,7	0	0	–	9,3
	550 (*)	67,7	0	0	0	0	32,3
	550	50,6	–	0	0	–	49,4
	600	35,6	0	0	0	0	64,4
CO	400	0,5	98,0	0	0	0	1,5
	500	3,6	49,0	0	0	–	47,4
	550 (*)	8,6	62,2	0	0	–	29,2
CO + eau	500	26,4	61,9	0	0	–	11,7
	550 (*)	–	94,5	0	0	–	5,5

(*) Expériences effectuées pendant une durée de 10 mn.

C'est ainsi qu'en présence d'eau, seule ou associée au monoxyde de carbone, on décèle des substances hydrogénées :

— HBr et CF_2BrH, avec H_2O et [H_2O + CO];

— C_3F_6BrH, avec H_2O;

— C_2F_4BrH, avec [H_2O + CO] (ainsi qu'un composé attesté par *m/e* 201 correspondant au fragment $[C_4F_8H]^+$ qui pourrait être attribuable à $C_4F_8H_2$ ou à C_4F_8BrH).

D'autres dérivés halogénés ont aussi été identifiés :

— $C_3F_6Br_2$, dans presque toutes les expériences;

— CF_2Br_2, avec CO_2 et [CO_2 + H_2O];

— $C_4F_8Br_2$, avec CO_2, [CO_2 + H_2O] et CO;

— C_4F_8, avec CO_2 et [CO_2 + H_2O].

Précisons que C_4F_8 est confirmé par l'ion moléculaire M^+ 200 et par les ions de fragmentation *m/e* 150, *m/e* 131, *m/e* 112, *m/e* 93, *m/e* 81, *m/e* 74, ..., dont certains présentent entre eux des rapports correspondant

à l'octafluorocyclobutane. D'autre part, l'absence de fragment *m/e* 181 permet d'exclure la contribution des octafluorobutènes à M^+ 200.

En conclusion, la décomposition de ce dibromotétrafluoroéthane qui commence à partir de 400°C, devient pratiquement totale à 600°C, avec libération importante de brome libre et de dérivés fluorés et fluorobromés en quantités variables.

(*) Séance du 20 décembre 1971.

(1) M. CHAIGNEAU et G. LE MOAN, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 659.

(2) M. CHAIGNEAU et G. LE MOAN, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1643.

(3) Circulaire ministérielle du 30 juin 1961.

E. R. n° 42,
Service d'Analyse des Gaz
du C. N. R. S.,
U. E. R. d'Hygiène et Protection
de l'Homme
et de son Environnement,
4, *avenue de l'Observatoire,*
75-*Paris*, 6e.

CHIMIE MINÉRALE. — *Existence et comportement des tungstosélénites.*
Note (*) de M. CLAUDE VOLFOVSKY et Mme MICHELLE CADIOT, présentée par M. Gaston Charlot.

L'étude du système tungstate-sélénite à diverses acidités a permis d'isoler un tungsto-6 sélénite trisodique et l'acide correspondant, issus de la réaction entre une forme acide du paratungstate A et le sélénite acide.
Tous deux sont tétracondensés par rapport au sélénium.

Les tungstosélénites n'avaient fait l'objet, jusqu'à présent, que de rares publications; seuls étaient signalés : un tungsto-12 sélénite obtenu à l'état solide après extraction par l'éther d'un mélange $WO_4^=$ et $SeO_3^=$ fortement acidifié à chaud [(1) à (4)], et un autre complexe peu soluble simplement caractérisé par un rapport W/Se = 6 (4).

Nous avons repris une étude systématique du système W^{VI}-Se^{IV} afin de préciser davantage les composés existants et leurs domaines de stabilité.

L'acidification d'une solution de Na_2SeO_3 en présence de Na_2WO_4 se traduit par deux points d'équivalence : le premier vers pH 6, toujours obtenu après addition de 1,16 H^+/W + 1 H^+/Se, correspond à la formation simultanée de paratungstate A : $[HW_6O_{21}]^{5-}$ et sélénite acide $HSeO_3^-$; l'abscisse du second situé vers pH 4 est fonction du rapport initial R = W/Se : lorsque R varie de 1 à 6, elle passe de (1,5 H^+/W + 1 H^+/Se) à (1,5 H^+/W + 2 H^+/Se) (7).

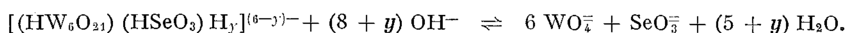
Un mélange $WO_4^=$-$SeO_3^=$ placé en milieu tamponné de force ionique élevée à pH 4 laisse déposer après plusieurs heures un précipité blanc moiré. Après lavage à l'alcool et l'éther et séchage, celui-ci donne une poudre cristalline relativement soluble dans l'eau; également soluble dans les acides dilués avec formation d'une solution jaune, elle est décomposée par les bases.

L'analyse du solide est effectuée sur sa solution aqueuse : W et Se sont dosés, soit séparément, le premier par gravimétrie avec l'oxine à pH $\sim$ 5-6 (après destruction du complexe par NaOH), le second par polarographie sur le filtrat de l'oxinate ramené en milieu HCl 6 N, soit simultanément par polarographie en HCl 10 N. La première vague de $E_{1/2} = -0,22$ V correspond à la fois à $Se^{IV} \rightarrow Se^0$ et $W^{VI} \rightarrow W^V$; la seconde de $E_{1/2} = -0,65$ V représentant la réduction $W^V \rightarrow W^{III}$ est directement proportionnelle à (W), et (Se) se déduit de la première par différence.

Les deux méthodes conduisent à (W)/(Se) = 6.

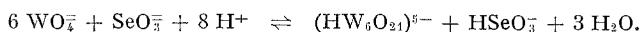
Les cations présents sont dosés par spectrophotométrie de flamme (K^+ et Na^+) ou gravimétrie avec le tétraphénylborate (K^+). Le rapport W/cation est trouvé égal à 2. Enfin, les protons entrés dans le complexe au cours de l'acidification de $(HW_6O_{21})^{5-}$ et $HSeO_3^-$ sont déterminés

par potentiométrie. Une masse connue de solide est décomposée en tungstate et sélénite neutre par un volume V de soude 1 N d'après le schéma suivant :



$$[(HW_6O_{21})(HSeO_3)H_y]^{(6-y)-} + (8 + y)\,OH^- \rightleftharpoons 6\,WO_4^{2-} + SeO_3^{2-} + (5 + y)\,H_2O.$$

La solution est alors titrée par HCl 1 N. La courbe pH $= f(H^+$ ajoutés) présente deux points d'équivalence pour des volumes V_1 (correspondant à la neutralisation de l'excès de soude) et V_2 ml. Ce dernier traduit la reformation de paratungstate A et sélénite acide, d'après :



$$6\,WO_4^{2-} + SeO_3^{2-} + 8\,H^+ \rightleftharpoons (HW_6O_{21})^{5-} + HSeO_3^- + 3\,H_2O.$$

Chaque mole de complexe a donc consommé

$$8 + y = \frac{(V - V_1) \times 8}{(V_2 - V_1)} \quad OH^-$$

pour sa destruction. y est ainsi trouvé égal à 3, ce qui confirme le rapport W/cation; la formule globale du solide devient (compte tenu de son hydratation) $H_5W_6O_{24}SeNa_3$, 3 H_2O à laquelle correspondrait une masse molaire de 1700. En réalité, la masse déterminée par ultracentrifugation analytique [5] est quatre fois plus élevée, ce qui impose une tétracondensation du motif proposé.

La zone de formation du tungsto-6 sélénite recouvrant celle du ψ-méta, nous avons essayé de préparer le premier à partir du second : tous les essais ont été négatifs. De même, nous avons étudié comparativement par spectrophotométrie l'action des acides dilués sur les trois solutions suivantes :

(A) 10^{-1} M en WO_4^{2-} et $1,66.10^{-2}$ M en $HSeO_3^-$;
(B) 10^{-1} M en ψ-méta et $1,66.10^{-2}$ M en $HSeO_3^-$;
(C) 10^{-1} M en complexe (exprimé en W),
toutes placées en tampon formiate de Li à pH 4 [8].

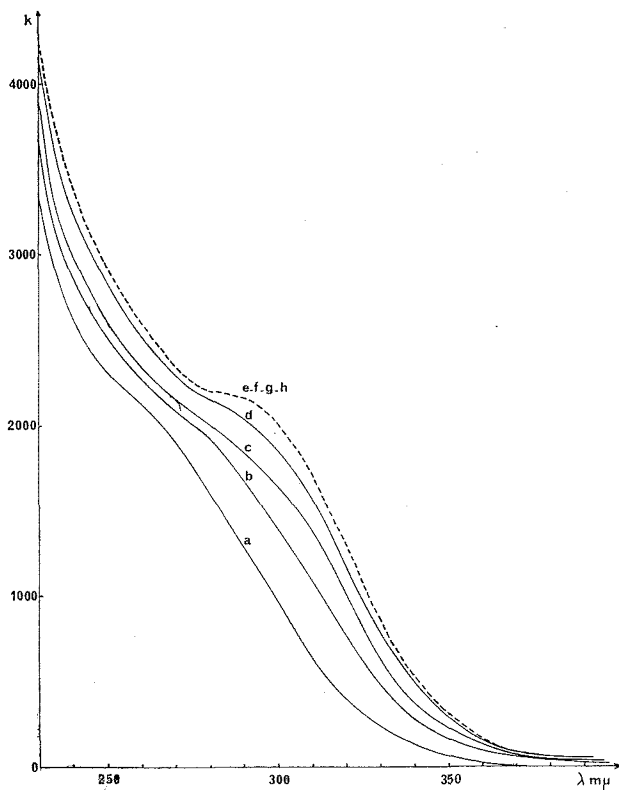
A 5 ml de A (B ou C) est ajouté, au bout de temps variables, un volume constant de HCl de telle sorte que l'acidité finale libre soit de l'ordre de 2 N (zone de formation de la coloration jaune à partir du tungsto-6 sélénite), et l'absorption est mesurée de 300 à 400 mμ.

La solution A absorbe d'autant plus que l'acidification a été tardive et l'absorption tend vers une limite égale à celle de la solution C placée dans les mêmes conditions. Par contre, B ne jaunit pas et se comporte comme du ψ-méta seul, c'est-à-dire que son absorption dans cette zone de longueurs d'onde décroît en fonction du retard à l'acidification, indiquant une transformation progressive en métatungstate, dans laquelle Se n'intervient pas.

Ces résultats montrent que la réaction de formation du complexe blanc n'est pas instantanée et qu'elle se produit entre Se et non pas du ψ-méta mais une forme acide de paratungstate A de durée de vie relativement courte. Cette hypothèse a été, en effet, vérifiée en laissant

vieillir des solutions de tungstate en tampon formiate de Na à pH 4 avant d'ajouter $HSeO_3^-$: la quantité de précipité blanc obtenue varie en raison inverse du vieillissement du tungstate.

L'acidification du tungsto-6 sélénite poussée jusqu'en HCl 10 N transforme la coloration jaune en un précipité gélatineux également jaune. Après redissolution dans l'eau, son analyse, effectuée par les méthodes



Spectres à différentes acidités. (W) = 10^{-2} M.
a. pH 3,8; *b.* pH 2,5; *c.* pH 1,5;
d. HCl 0,1 N; *e.* HCl 0,2 N; *f.* HCl 0,5 N; *g.* HCl 1 N; *h.* HCl 2 N.

précédentes, montre la présence de 6 W par Se et l'absence totale de cations, cette dernière également confirmée par le dosage des protons présents. Le complexe jaune est donc l'acide tungsto-6 sélénieux obtenu par remplacement des 3 Na^+ du tungsto-6 sélénite par 3 H^+.

Sa masse molaire également déterminée par ultracentrifugation analytique correspond comme pour le sel à une tétracondensation par rapport au Se : $[H_8W_6O_{24}Se]_4$.

La figure représente le spectre, en milieu LiCl, de l'anion incolore (courbe *a*) et son évolution en fonction de l'acidité du milieu. Lorsque celle-ci croît, il tend vers une limite (courbes *e*, *f*, *g*, *h*) caractérisée par

un palier entre 275 et 295 mμ, qui représente le spectre de l'acide dont la dissociation a été rétrogradée par la présence de HCl. Les courbes *b*, *c* et *d* sont relatives à des mélanges de l'acide et de son sel.

En conclusion, seules ces deux espèces ont pu être mises en évidence. Elles constituent le premier exemple de dérivés de W aussi fortement condensés. Le sel s'apparente, de plus, au molybdo-6 sélénite (6) également jaune et peu soluble, mais dont l'acide n'a jamais été mis en évidence.

(*) Séance du 8 décembre 1971.

(1) T. Kawaguchi et E. Yasui, Brit. 1.092.899 (Cl. C. 07 *c*), 29 novembre 1967, appl. 3 février 1966.

(2) G. Petrini et O. Pilati, *Chim. Ind.* (Milan), 50, 1968, p. 1002.

(3) N. A. Polotebnova, *Izv. Vyssh. Zond. Khim-Khim. Technol.*, 12 novembre 1969, p. 1463.

(4) Z. F. Shakova, S. A. Morosanova, V. F. Zakharova et Q. N. Kurenkova, *Zh. Neorg. Khim.*, 14, 1969, p. 3053.

(5) B. Viossat, C. Volfovsky et M. Cadiot, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1637.

(6) P. Souchay, M. Cadiot et C. Volfovsky, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 826.

(7) En l'absence de $SeO_3^{=}$, l'addition de 1,5 H^+/W correspond à la formation du ψ-métatungstate $(W_{12}O_{39})^{6-}$.

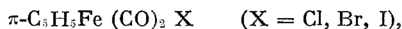
(8) Le tungstosélénite de lithium est beaucoup plus soluble que les sels de Na^+ ou K^+.

Laboratoire de Chimie IV,
8, *rue Cuvier,*
75-*Paris*, 5e.

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et propriétés d'une série de dérivés du π-cyclopentadiénylhydrurodicarbonyle fer.* Note (*) de MM. **Philippe Kalck** et **René Poilblanc**, transmise par M. Fernand Gallais.

Une méthode générale de synthèse des complexes π-C_5H_5 Fe (CO) LH autorisant des rendements de l'ordre de 50 % a été mise au point. De plus nous avons noté la formation du dérivé C_5H_6 Fe $(CO)_2$ P $(C_6H_5)_3$ qui résulte vraisemblablement d'un transfert d'hydrogène au groupement cyclopentadiényle. Enfin le tétrachlorure de carbone réagit sur les hydrures pour donner quantitativement les dérivés chloro non ioniques π-C_5H_5 Fe (CO) LCl.

Nesmeyanov et coll. [1], par action du coordinat P $(OC_6H_5)_3$ sur le complexe π-C_5H_5Fe $(CO)_2$ I sous rayonnement ultraviolet, ont préparé le dérivé π-C_5H_5Fe [P $(OC_6H_5)_3]_2$ I et par réduction de celui-ci obtenu l'hydrure π-C_5H_5Fe [P $(OC_6H_5)_3]_2$ H [(1), (2)]. Il est difficile de généraliser cette méthode à d'autres coordinats car leur action sur les composés



π-C_5H_5Fe $(CO)_2$ X (X = Cl, Br, I),

provoque [(3) à (14)] souvent la formation d'un composé ionique [π-C_5H_5Fe $(CO)_2$ L]$^+$ X$^-$ ou même de dérivés phosphonato



π-C_5H_5Fe $(CO)_2$ [P (O) $(OR)_2$] et π-C_5H_5Fe (CO) P $(OR)_3$ [P (O) $(OR)_2$]

[(12), (14)], en compétition avec celle du dérivé substitué π-C_5H_5Fe (CO) LX recherché.

C'est la raison pour laquelle, nous avons préparé les hydrures monosubstitués π-C_5H_5Fe (CO) LH par action directe, à — 20°C des triméthyl-, triméthoxy-, trisdiméthylamino-, diméthylphénylphosphine et, à température ordinaire, de la triphénylphosphine sur le π-cyclopentadiényl hydruro dicarbonyle fer. Ce dernier composé est obtenu par une réduction dans l'éther du π-cyclopentadiényl iodo dicarbonyle fer au moyen du tétrahydruro aluminate de lithium [15], suivie d'une hydrolyse.

Cependant par ce mode opératoire (*a*), le rendement en hydrure substitué rapporté à la quantité d'iodure de départ n'atteint guère que 10 %. En revanche, on réalise des rendements de 40 à 60 % lorsque, évitant l'isolement de l'hydrure non substitué, on introduit directement le coordinat dans le milieu de réduction et ne pratique, par conséquent, l'hydrolyse qu'après substitution d'un groupement carbonyle (méthode *b*).

Les dérivés chloro s'obtiennent ensuite quantitativement par action sur les hydrures du tétrachlorure de carbone, de sorte que la substitution directe de l'hydrure suivie d'une chloruration nous permet de préparer exclusivement et avec un bon rendement les chlorures non ioniques π-C_5H_5Fe (CO) LCl.

TABLEAU

Caractéristiques des dérivés π-C_5H_5 Fe (CO) L (H)

L	État du dérivé	ν_{CO} (cm^{-1}) (a)	$\delta_{C_5H_5}$ (b)	δ_{CH_3} (b)	δ_H (b)
P $(CH_3)_3$	Cristaux jaunes (c)	1925	—4,32	—0,92 (10)	14,84 (84)
P $(OCH_3)_3$	Liquide ambre (d)	1951 ép 1940 TF	—4,45	—3,38 (12)	13,76 (93,6)
P $(CH_3)_2C_6H_5$ ...	» jaune (e)	1927	—4,11 (1)	—1,21 (9)	14,1 (80)
P $(C_6H_5)_3$	Cristaux jaunes (f)	1934	—4,08 (1)	–	13,0 (75)
P [N $(CH_3)_2]_3$ ...	Liquide jaune (e)	1928	—4,35 (0,9)	—2,29 (9,5)	13,52 (84)

Catactéristiques des dérivés π-C_5H_5 Fe (CO) L (Cl)

L	État du dérivé	ν_{CO} (cm^{-1}) (a)	$\delta_{C_5H_5}$ (b)	δ_{CH_3} (b)
P $(CH_3)_3$	Cristaux verts (g)	1957	—4,16 (1,4)	—1,00 (10)
P $(OCH_3)_3$	» rouges (g)	1982 TF 1969 F	—4,28	—3,44 (11)
P $(CH_3)_2C_6H_5$ ...	» verts (f)	1956	—3,87 (1,5)	—1,45 (10) —1,13 (10)
P $(C_6H_5)_3$	» » (g)	1962	—4,94 (1) (h)	–
P [N $(CH_3)_2]_3$ ...	» » (f)	1951	—4,02 (0,8)	—2,00 (9)

(a) Mesurées en solution dans l'hexadécane sous 1 mm d'épaisseur. L'étalonnage est réalisé par comparaison au spectre de la vapeur d'eau.

(b) Déplacement chimique exprimé en parties par million, mesuré en solution dans le benzène par rapport au TMS en référence externe. Entre parenthèses sont indiquées les constante de couplage J_{P-H} exprimées en hertz.

(c) Sublimation à 60°C/0,1 Torr.

(d) Distillation à 60°C/0,1 Torr.

(e) Pour conserver un bon rendement, il est préférable de purifier d'abord le chlorure et revenir à l'hydrure par réduction.

(f) Chromatographie sur alumine suivie d'une recristallisation à partir de solutions benzène, hexane.

(g) Cristallisation à partir de solutions benzène, hexane.

(h) Spectre dans CH_2Cl_2.

L'identification des dérivés préparés a été en général assurée par analyse chimique et spectrométrie de masse :

X	L	Calculé C	Calculé H	Calculé P	Calculé Cl	Trouvé C	Trouvé H	Trouvé P	Trouvé Cl	m/e
H	P $(CH_3)_3$	47,83	6,69	13,70	–	48,29	6,57	13,95	–	226
H	P $(OCH_3)_3$	–	–	–	–		(*)			274
Cl	P $(CH_3)_3$	41,40	5,41	11,89	13,61	41,71	5,66	12,16	13,81	260
Cl	P $(OCH_3)_3$	35,03	4,57	10,03	11,49	35,22	4,65	10,15	12,77	308
Cl	P $(CH_3)_2C_6H_5$ ...	52,14	5,00	9,60	10,99	52,40	5,04	9,80	11,00	–
Cl	P $(C_6H_5)_3$	64,52	4,51	–	–	63,98	5,02	–	–	–
Cl	P [N $(CH_3)_2]_3$ ...	41,46	6,67	8,91	10,20	41,26	6,61	9,16	10,44	–

(*) Un hydrure liquide à température ordinaire, étant très peu stable, nous avons préféré l'identifier au moyen d'une analyse pondérale de son dérivé chloré.

Dans le cas de L = $P(C_6H_5)_3$ il est nécessaire, pour des raisons cinétiques de réaliser l'introduction du coordinat dans le milieu de réduction à la température ambiante; nous avons noté qu'il se forme alors, à côté de l'hydrure π-$C_5H_5Fe(CO)LH$, de très faibles quantités (1 à 2 % environ) du composé $C_5H_6Fe(CO)_2P(C_6H_5)_3$. Celui-ci peut-être séparé par chromatographie sur alumine et identifié par comparaison de ses caractéristiques infrarouges (ν_{CO} 1975 et 1921 cm^{-1} dans l'hexadécane) à celles d'un échantillon authentique préparé selon la méthode de Wilkinson et coll. ([3]). Nous nous sommes assurés, utilisant la méthode (*a*), que le complexe se formait dans un milieu qui, à côté du dimère $[\pi$-$C_5H_5Fe(CO)_2]_2$, ne contenait que l'hydrure non substitué et la phosphine; par conséquent nous pensons que la formation de ce dérivé résulte d'un transfert de l'hydrogène lié au métal au groupement cyclopentadiényle, intervenant lors de l'introduction du coordinat $P(C_6H_5)_3$ dans la sphère de coordination.

Dans les complexes étudiés, le fer coordonné à quatre substituants différents, est un centre optiquement actif ([9]). En conséquence, dans le cas de L = $P(CH_3)_2C_6H_5$, les deux groupements méthyle géminés ne sont pas magnétiquement équivalents et doivent fournir, en résonance protonique, deux signaux (dédoublés par couplage phosphore hydrogène). A cet égard nous retrouvons bien les résultats de Brunner et coll. [([9]), ([13])] concernant le chlorure, cependant nous n'observons qu'un seul signal (dédoublé par couplage phosphore hydrogène) dans le cas de l'hydrure et nous admettrons que les deux signaux se trouvent superposés.

Le spectre infrarouge du dérivé π-$C_5H_5Fe(CO)P(OCH_3)_3Cl$ fait apparaître deux vibrations d'extension CO. Cette observation est conforme à celle de Brown et coll. [([8]), ([11])] qui l'expliquent par une rotation empêchée intéressant la liaison Fe—P ou le groupement P—O—C. Nous pensons que le même phénomène est à l'origine de la présence des deux bandes observées (1940 et 1951 cm^{-1}) dans le cas du complexe hydruro.

(*) Séance du 20 décembre 1971.

([1]) A. N. Nesmeyanov, Yu. A. Chapovsky et Yu. A. Ustynyuk, *Ivz. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, Ser. Khim., 10, 1966, p. 1871.

([2]) A. N. Nesmeyanov, Yu A. Chapovsky et Yu. A. Ustynyuk, *J. Organometal. Chem.*, 9, 1967, p. 545.

([3]) A. Davison, M. L. H. Green et G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 3172.

([4]) K. K. Joshi, P. L. Pauson et W. H. Stubbs, *J. Organometal. Chem.*, 1, 1963, p. 51.

([5]) R. B. King, *Inorg. Chem.*, 2, 1963, p. 936.

([6]) E. O. Fisher et E. Moser, *J. Organometal. Chem.*, 5, 1966, p. 63.

([7]) P. M. Treichel, R. L. Shubkin, K. W. Barnett et D. Reichard, *Inorg. Chem.*, 5, 1966, p. 1177.

([8]) D. A. Brown, H. J. Lyons, A. R. Manning et J. M. Rowley, *Inorg. Chim. Acta.*, 3, 1969, p. 346.

([9]) H. Brunner et E. Schmidt, *Angew. Chem.*, 81, 1969, p. 570; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 8, 1969, p. 616.

(10) R. B. King et A. Efraty, *Inorg. Chim. Acta*, 4, 1970, p. 319.
(11) D. A. Brown,, H. J. Lyons et A. R. Manning, *Ibid.*, 4, 1970, p. 428.
(12) R. J. Haines, A. L. Du Preez et I. L. Marais, *J. Organometal. Chem.*, 24, 1970, p. C 26.
(13) H. Brunner, H. D. Schindler, E. Schmidt et M. Vogel, *Ibid.*, 24, 1970, p. 515.
(14) R. J. Haines, A. L. Du Preez et I. L. Marais, *Ibid.*, 28, 1971, p. 405.
(15) A. Davison, J. A. Mc Claverty et G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 1133.

Laboratoire de Chimie de Coordination,
associé au C. N. R. S.,
Université Paul-Sabatier,
38, *rue des Trente-six-Ponts,*
31-*Toulouse,*
Haute-Garonne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la synthèse d'ènamines siliciées.* Note (*)

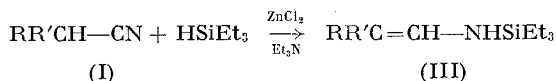
de MM. **Jean-Paul Llonch** et **Émile Frainnet**, présentée par M. Henri Normant.

Nouvelle méthode d'obtention d'ènamines N-siliciées : par action du triéthylsilane sur des nitriles de la forme RR'CH—CN, en présence de triéthylamine comme solvant et de chlorure de zinc comme catalyseur, on obtient, généralement de façon exclusive, l'ènamine N-siliciée correspondante.

Certains d'entre nous avaient montré qu'en présence de $ZnCl_2$ comme catalyseur, le triéthylsilane, $HSiEt_3$, s'additionne aux nitriles ne renfermant pas d'atome d'hydrogène en α du groupe CN pour conduire à des aldimines N-siliciées [(1), (2)]; par exemple avec Ph—CN ou *t*BuCN on obtient, respectivement, $Ph-CH=N-SiEt_3$ ou $tBu-CH=N-SiEt_3$; par contre, à partir de nitriles de la forme $R-CH_2-CN$, présentant un groupe CH_2 en α de CN, la réaction conduisait à l'amine $R-CH_2-CH_2-NHSiEt_3$ et au dimère ènamine-nitrile silicié, $R(NC)C=C(CH_2R)(NHSiEt_3)$ [(1), (2)].

Nous nous sommes intéressés au comportement des nitriles du type RR'CH—CN (I) dans lesquels intervient une seule liaison C—H en α du CN; dans les mêmes conditions que précédemment, la réaction se révèle plus complexe (3) : formation d'un mélange d'amine et d'ènamine siliciées, $RR'CH-CH_2-NHSiEt_3$ (II) et $RR'C=CH-NHSiEt_3$ (III) (contenant parfois de l'imine $RR'CH-CH=N-SiEt_3$) accompagnées d'un dimère silicié différent du précédent.

Nous montrons ici qu'à partir de ces nitriles (I), RR'CH—CN, il est possible d'orienter totalement la réaction vers la formation d'ènamine siliciée (III), $RR'C=CH-N-SiEt_3$, en opérant en présence d'une base azotée tertiaire telle que la triéthylamine :



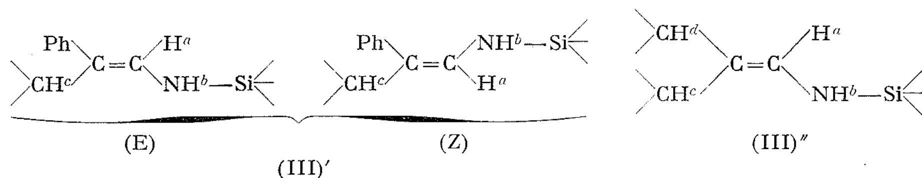
$$\underset{(I)}{RR'CH-CN} + HSiEt_3 \xrightarrow[Et_3N]{ZnCl_2} \underset{(III)}{RR'C=CH-NHSiEt_3}$$

Jusqu'à présent, la synthèse d'ènamines siliciées n'a fait l'objet que de peu de travaux; à notre connaissance, il n'a été signalé (4) qu'un seul exemple d'obtention, par une autre voie, d'une ènamine N-triméthylsiliciée dérivée d'une forme cétimine N-siliciée avec laquelle elle est en équilibre.

Notre méthode permet d'obtenir, de façon simple, des ènamines N-siliciées correspondant, cette fois, aux structures tautomères d'aldimines N-siliciées; généralement nous n'avons décelé, à part de rares cas, que la

présence de la forme ènamine N-siliciée. Les structures ont été établies par infrarouge et RMN.

Lorsque l'ènamine siliciée est de la forme PhR'C=CH—NHSiEt$_3$ (III)' (avec R' = Me, Et, *n*Bu) les deux isomères géométriques (Z) et (E) ([5]) ont été dosés par RMN; on attend, en effet, que le proton vinylique H^a résonne à champ plus faible pour (E) (Ph et H^a en position *cis*) que pour (Z) (Ph et H^a en position *trans*); nous avons observé $\delta (H^a)_E - \delta (H^a)_Z = 0{,}3.10^{-6}$. Ces résultats sont en accord avec ceux d'autres travaux [([6]), ([7])] effectués sur des ènamines non siliciées PhMeC=CH—NH—R''.



Lorsque dans l'ènamine siliciée RR'C=CH—NH—SiEt$_3$ (III) R et R' sont des groupes alkyle, on attend que l'influence de l'atome d'azote soit différente pour les protons H^c et H^d (III)''; toutefois, étant donné que les pics de ces protons apparaissent généralement dans un massif complexe, l'observation de cet effet n'a été immédiate que dans le cas où R = R' = Me ($\delta H^d - \delta H^c = 0{,}13.10^{-6}$).

Partie expérimentale. — Le triéthylsilane (0,15 mole), le nitrile (0,10 mole), la triéthylamine (0,10 mole) et le chlorure de zinc (0,01 mole) sont chauffés, soit (méthode A) au reflux (bain d'huile à 140° durant 90 h), soit (méthode B) en autoclave (à 170° pendant 36 h). Les analyses élémentaires des dérivés obtenus sont conformes. Les données infrarouges mentionnées ici ont été obtenues avec un appareil « Perkin-Elmer 225 », à partir de solutions dans CCl$_4$ (C = 0,01 mole/l); les spectres RMN ont été enregistrés sur appareil « Varian A 60 » (solution dans CCl$_4$ + TMS).

Nous donnerons, dans l'ordre, pour les ènamines (III) : mode de synthèse (A ou B); rendement par rapport au nitrile de départ; rendement par rapport au nitrile transformé; É; n_D^{20}; d_4^{20}; ν (C=C); ν (NH); les glissements chimiques δ; le pourcentage des formes (Z) et (E) des ènamines (III)'; éventuellement les constantes de couplage J.

Me$_2$C=CH—NHSiEt$_3$. — (A); 20 %; 93 %; É$_{25}$ 99°; n_D^{20} 1,4554; d_4^{20} 0,830; ν (C=C) : 1674 cm^{-1}; ν (NH) : 3 411 cm^{-1}; $\delta (H^a) = 5{,}56.10^{-6}$ (doublet); $\delta (H^b) = 2{,}1$ à $2{,}75.10^{-6}$; $\delta (CH_3^d) = 1{,}58.10^{-6}$ (singulet avec épaulement); $\delta (CH_3^c) = 1{,}45.10^{-6}$ (doublet); J (H^a-H^b) = 13,5 Hz; J (H^a-H^c) = 1 Hz.

n Pr$_2$C=CH—NHSiEt$_3$. — (B); 54 %; 90 %; É$_{1,5}$ 97°; n_D^{20} 1,4568; d_4^{20} 0,831; ν (C=C) : 1658 cm^{-1}; ν (NH) : 3 412 cm^{-1}; $\delta (H^a) = 5{,}62.10^{-6}$ (doublet); $\delta (H^b) = 2{,}58.10^{-6}$ (doublet).

$n\mathrm{Bu_2C{=}CH{-}NHSiEt_3}$. — (B); 53 %; 95 %; $\mathrm{É}_{1,3}$ 113°; n_D^{20} 1,4594; d_4^{20} 0,834; ν (C=C) : 1659 cm^{-1}; ν (NH) : 3 411 cm^{-1}; δ (H^a) = 5,62.10^{-6} (doublet); δ (H^b) = 2,61.10^{-6} (doublet); en équilibre avec la forme imine $n\mathrm{Bu_2CH{-}CH{=}NSiEt_3}$ (4 %) : δ (CH=N) = 8,3.10^{-6} (doublet).

Ph (Me) $\mathrm{C{=}CH{-}NHSiEt_3}$. — (A); 28 %; 93 %; $\mathrm{É}_{1,5}$ 123°; n_D^{20} 1,5300; d_4^{20} 0,951; ν (C=C) : 1641 cm^{-1}; ν (NH) : 3 392 cm^{-1}; *Z* : δ (H^a) = 5,93.10^{-6} (doublet de quadruplets), δ (H^b) = 3,48.10^{-6} (doublet); δ (CH_3^c) = 1,92.10^{-6} (doublet); *E* : δ (H^a) = 6,38.10^{-6} (doublet de quadruplets); δ (H^b) = 3,03.10_9^- (doublet); δ (CH_3^c) = 1,83.10^{-6} (doublet); J (H^a-H^b) = 14,5 Hz; J (H^a-H^c) = 1,5 Hz.

Ph (Et) $\mathrm{C{=}CH{-}NHSiEt_3}$. — (A); 12 %; 90 %; $\mathrm{É}_{1,4}$ 128°; n_D^{20} 1,5250; d_4^{20} 0,943; ν (C=C) : 1634 cm^{-1}; ν (NH) : 3 390 cm^{-1}; *Z* : δ (H^a) = 5,92.10^{-6} (doublet), δ (H^b) = 2,90 à 3,55.10^{-6}; *E* : δ (H^a) = 6,30.10^{-6} (doublet), δ (H^b) = 2,90 à 3,55.10^{-6}.

Ph (*n* Bu) $\mathrm{C{=}CH{-}NHSiEt_3}$. — (B); 42 %; 86 %; $\mathrm{É}_{0,6}$ 134°; n_D^{20} 1,5154; d_4^{20} 0,927; ν (C=C) : 1639 cm^{-1}; ν (NH) : 3 396 cm^{-1}; *Z* : δ (H^a) = 5,91.10^{-6} (doublet), δ (H^b) = 3,33.10^{-6} (doublet); *E* : δ (H^a) = 6,30.10^{-6} (doublet), δ (H^b) = 3,16.10^{-6} (doublet).

(*) Séance du 8 décembre 1971.

(1) R. Calas, É. Frainnet et A. Bazouin, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 240.
(2) A. Bazouin, *Thèse, Doctorat ès Sciences physiques*, Bordeaux, 1965.
(3) É. Frainnet et J. P. Llonch (à paraître).
(4) Lui-Heung Chan et E. G. Rochow, *J. Organometal. Chem.*, 9, 1967, p. 231.
(5) Les dénominations (*Z*) et (*E*) sont celles proposées dans les règles provisoires de l'U. I. C. P. A. et exposées dans *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 15 *b*, 1970, Nomenclature, section E, d'après le *Bulletin d'Information de l'U. I. C. P. A.*, 1969, n° 35, p. 36.
(6) H. Ahlbrecht, J. Blecher et F. Kröhnke, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 439.
(7) H. Ahlbrecht, J. Blecher et F. Kröhnke, *Tetrahedron*, 27, 1971, p. 2169.

Laboratoire de Chimie organique
et Laboratoire associé
au C. N. R. S. n° 35,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33-*Talence, Gironde.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de nouveaux systèmes hétérocycliques, dérivés du 5-H-dibenzo-(a, d) cycloheptène.* Note (*) de M. **Louis Mavoungou Gomès**, présentée par M. Henri Normant.

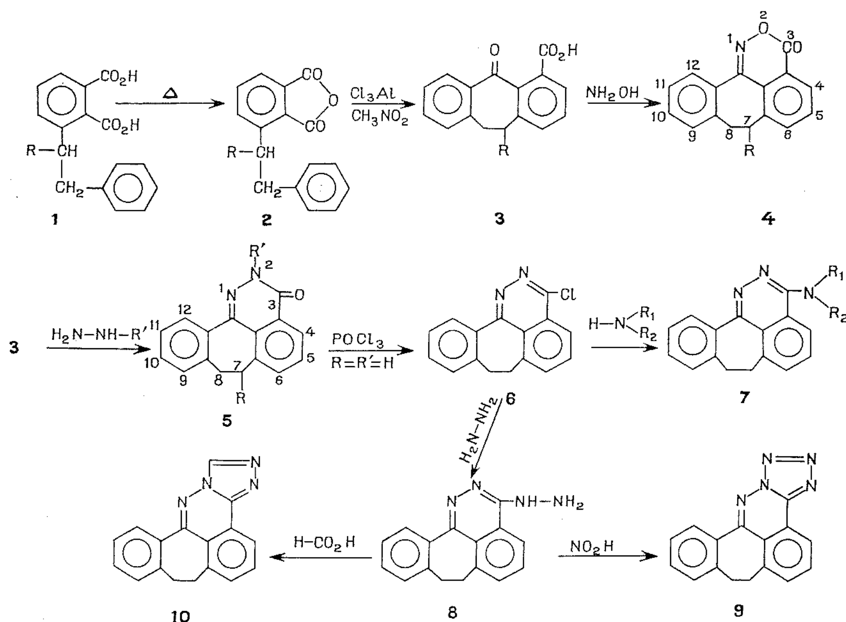
Les carboxy-4 ones-5 dihydro-10.11 5-*H*-dibenzo-(*a.d*) cycloheptènes sont préparés par cyclisation des anhydrides phénéthyl-3 phtaliques. Ils permettent d'accéder aux dérivés de nouveaux hétérocycles :

— benzo-[4.5] cyclohepta-[1.2.3-*d.e*] aza-1 oxa-2 naphtalène;
— benzo-[6.7] cyclohepta-[1.2.3-*d.e*] phtalazine;
— benzo-[6.7] cyclohepta-[1.2.3-*d.e*]-*s*-triazolo-[3.4-*a*] phtalazine;
— benzo-[6.7] cyclohepta-[1.2.3-*d.e*] tétrazolo-[5.1-*a*] phtalazine.

Cependant, les anhydrides (benzyl-1′ phényl-2′) éthyl-3 phtaliques conduisent à des lactones dérivant du tribenzo-[2.3-7.8-9.10] bicyclo-[3.3.2] décane.

Dans des travaux antérieurs [(1), (2)], nous avons souligné l'intérêt de l'utilisation de la synthèse diénique en série furannique pour obtenir certains anhydrides phtaliques. Par extension, nous avons préparé les anhydrides **2** par l'intermédiaire des acides **1** en vue d'obtenir de nouvelles structures hétérocycliques dérivées du 5-*H*-dibenzo-(*a.d*) cycloheptène et pouvant présenter un intérêt pharmacologique [(3), (4)].

Le tableau suivant résume l'ensemble des réactions.



Les cétoacides **3** obtenus par réaction de Friedel et Crafts permettent de préparer les oxazinones **4** et les diazinones **5**. Les autres transformations sont réalisées à partir du dérivé chloré **6**.

Acide phénéthyl-3 *phtalique* **1** (R = H), $C_{16}H_{14}O_4$, F (éthanol 188°.

Acide (*benzyl*-1′) *propyl*-3 *phtalique* **1** (R = C_2H_5), $C_{18}H_{18}O_4$, F (benzène) 168°.

Anhydride phénéthyl-3 *phtalique* **2** (R = H), $C_{16}H_{12}O_3$, F (benzène) 158°. Spectre infrarouge (KBr) : ν_{CO} 1840 et 1763 cm^{-1}.

Anhydride (*benzyl*-1′) *propyl*-3 *phtalique* **2** (R = C_2H_5), $C_{18}H_{16}O_3$, F (éther) 73°. Spectre infrarouge (KBr) : ν_{CO} 1850, 1778 et 1763 cm^{-1}.

Carboxy-4 *one*-5 *dihydro*-10.11 5-*H-dibenzo*-(*a, d*) *cycloheptène* **3** (R = H), $C_{16}H_{12}O_3$, F (toluène) 209°. Spectre infrarouge (KBr) : $\nu_{CO\ acide}$ 1690 cm^{-1}; $\nu_{CO\ cétone}$ 1650 cm^{-1}.

Carboxy-4 *one*-5 *dihydro*-10.11 *éthyl*-11 5-*H-dibenzo*-(*a.d*) *cycloheptène* **3** (R = C_2H_5), $C_{18}H_{16}O_3$, F (benzène) 169°. Spectre infrarouge (KBr) : $\nu_{CO\ acide}$ 1690 cm^{-1}; $\nu_{CO\ cétone}$ 1655 cm^{-1}.

Benzo-[4.5] *cyclohepta*-[1.2.3-*d.e*] *aza*-1 *oxa*-2 *one*-3 (3 H) *naphtalène* **4** (R = H), $C_{16}H_{11}NO_2$, F (benzène) 172°. Specctre infrarouge (KBr) : ν_{CO} 1740 cm^{-1}.

Benzo-[4.5] *cyclohepta*-[1.2.3-*d.e*] *aza*-1 *oxa*-2 *one*-3 *éthyl*-7 (3 H) *naphtalène* **4** (R = C_2H_5), $C_{18}H_{15}NO_2$, F (benzène) 147°. Spectre infrarouge (KBr) : ν_{CO} 1735 cm^{-1}.

Benzo-[6.7] *cyclohepta*-[1.2.3-*d.e*] *one*-3 (2 H) *phtalazine* **5** (R = R′ = H), $C_{16}H_{12}N_2O$, F (Cl_3CH) 248°. Spectre infrarouge (KBr) : ν_{CO} 1650 cm^{-1}.

Benzo-[6.7] *cyclohepta*-[1.2.3-*d.e*] *phényl*-2 *one*-3 (2 H) *phtalazine* **5** (R = H; R′ = C_6H_5), $C_{22}H_{16}N_2O$, F (Cl_3CH-éther) 208°. Spectre infrarouge (KBr) : ν_{CO} 1650 cm^{-1}.

Benzo-[6.7] *cyclohepta*-[1.2.3-*d.e*] *one*-3 *éthyl*-7 (2 H) *phtalazine* **5** (R′ = H; R = C_2H_5), $C_{18}H_{16}N_2O$, F 248°. Spectre infrarouge (KBr) : ν_{CO} 1655 cm^{-1}.

Chloro-3 *benzo*-[6.7] *cyclohepta*-[1.2.3-*d.e*] *phtalazine* **6**, $C_{16}H_{11}N_2Cl$. F (Cl_3CH-éther) 187°.

Hydrazino-3 *benzo*-[6.7] *cyclohepta*-[1.2.3-*d.e*] *phtalazine* **8**, $C_{16}H_{14}N_4$, F (éthanol) 201°. Spectre infrarouge (KBr) : ν_{NH} 3270 cm^{-1}, 3150 cm^{-1}, 1635 cm^{-1}.

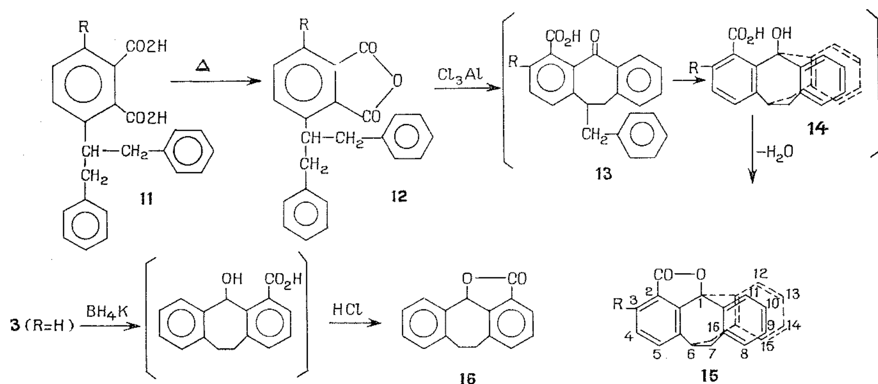
Benzo-[6.7] *cyclohepta*-[1.2.3-*d.e*] *benzylamino*-3 *phtalazine* **7** (R_1 = H; R_2 = $C_6H_5-CH_2-$), $C_{23}H_{19}N_3$, F (nitrométhane) 233°.

Pipérazino-3 *benzo*-[6.7] *cyclohepta*-[1.2.3-*d.e*] *phtalazine* **7** ($R_1 = R_2$: $-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-$), $C_{20}H_{20}N_4$, F (benzène-éther) 145°.

Benzo-[6.7] *cyclohepta*-[1.2.3-*d.e*] *tétrazolo*-[5.1-*a*] *phtalazine* **9**, $C_{16}H_{11}N_5$, F (acétronitrile) 225°.

Benzo-[6.7] *cyclohepta*-[1.2.3-*d.e*]-*s*-*triazolo*-[3.4-*a*] *phtalazine* **10**, $C_{17}H_{12}N_4$, F (xylène) 165° [5].

La cyclisation des anhydrides (benzyl-1′ phényl-2′) éthyl-3 phtaliques **12** (R = H; $-OCH_3$) [1] est toute différente. Dans ce cas le produit est une lactone **15** qui résiste aux agents basiques, et dont la formule s'accorde avec les spectres de RMN et infrarouges. La formation de ces lactones peut s'expliquer à partir d'un intermédiaire **13** : il y aurait — ou attaque du radical benzyle par le carbonyle cétonique, aboutissant à un acide alcool **14** qui se déshydrate — ou déshydratation intramoléculaire de la forme hydroxylactonique [6] de **13**. Nous avons préparé la lactone **16** en vue d'une comparaison spectrale.



Acide (*benzyl*-1′ *phényl*-2′) *éthyl*-3 *phtalique* **11** (R = H), $C_{23}H_{20}O_4$, F (Cl_3CH-éther) 210°.

Anhydride (*benzyl*-1′ *phényl*-2′) *éthyl*-3 *phtalique* **12** (R = H), $C_{23}H_{18}O_3$, F (Cl_4C) 122°. Spectre infrarouge (KBr) : ν_{CO} 1835 et 1770 cm^{-1}.

Lactone de l'hydroxy-1 *carboxy*-2 *tribenzo*-[2.3-7.8-9.10] *bicyclo*-[3.3.2] *décane* **15** (R = H), $C_{23}H_{16}O_2$, F (benzène) 211°. Spectre infrarouge (KBr) : ν_{CO} 1760 cm^{-1}.

Lactone de l'hydroxy-1 *carboxy*-2 *méthoxy*-3 *tribenzo*-[2.3-7.8-9.10] *bicyclo*-[3.3.2] *décane* **15** (R = OCH_3), $C_{24}H_{18}O_3$, F (Cl_3CH-éther) 244°. Spectre infrarouge (KBr) : ν_{CO} 1762 cm^{-1}.

Lactone du carboxy-4 hydroxy-5 dihydro-10.11 5-H-dibenzo-(a.d) cyclo-heptène **16**, $C_{16}H_{11}O_2$, F (Cl_4C) 122°. Spectre infrarouge (KBr) : ν_{CO} 1760 cm^{-1}.

Des compléments de cette étude, ainsi que les résultats pharmacologiques des produits décrits, seront publiés ultérieurement.

(*) Séance du 8 décembre 1971.

(1) L. Mavoungou Gomès, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 349.

(2) L. Mavoungou Gomès, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 687.

(3) F. Hafliger et V. Burckhardt, *Psychopharmacological Agents*, 4, Part. I, M. Gordon Edit., Academic Press, Inc., New-York, 1964, p. 35.

(4) Leslie G. Humber, M. A. Davis, D. Beaulieu et M. P. Charest, *Can. J. Chem.*, 46, 1968, p. 2981.

(5) Nomenclature due aux Professeurs N. Lozac'h, Université de Caen, et K. L. Loening, Chemical Abstract Service, Ohio State University, Colombus.

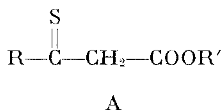
(6) V. Grignard, *Traité de Chimie organique*, Masson et Cie, Paris, XI, 1945, p. 1183.

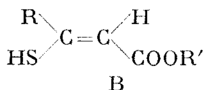
Équipe de Recherches
C. N. R. S. n° 14,
Faculté libre des Sciences,
B. P. n° 858,
49-*Angers,*
Maine-et-Loire.

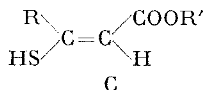
CHIMIE ORGANIQUE. — *Différentes formes isomères des esters de l'acide thioacétyl acétique.* Note (*) de MM. **Michel Dagonneau**, **Daniel Paquer** et **Jean Vialle**, présentée par M. Henri Normant.

L'étude des spectres de RMN des esters de l'acide thioacétyl acétique met en évidence l'existence de trois isomères : une forme thiocétonique et deux formes ènethioliques. Elle montre également l'existence de liaisons hydrogène intramoléculaires et intermoléculaires dans l'une de ces dernières.

La première étude des différentes formes isomères des esters β-thiocétoniques est due à Z. Reyes et R. Silverstein ([5]). Ces auteurs ont signalé que le thiobenzoylacétate d'éthyle pouvait exister sous les trois formes A, B et C :







Nous avons étudié les thioacétylacétates de méthyle (I) et d'éthyle (II), préparés d'après D. C. Sen ([6]). Les échantillons ont été purifiés par CPV sur une colonne de 6 m remplie de « carbowax 20 M » sur « chromosorb W » et chauffée à 150°. Dans ces conditions, le chromatogramme présente un pic unique. Le produit isolé est cependant un mélange comme le suggère le changement réversible de coloration du rose au rouge intense par chauffage. Une étude de son spectre de RMN confirme cette hypothèse.

Étude de la forme thiocétonique A. — Nous avons enregistré les spectres de RMN à température variable des composés (I) et (II) purs. Un signal, correspondant au méthyle en α du thiocarbonyle (forme A), apparaît lorsque la température de la sonde croît et disparaît lorsqu'elle décroît. Les pourcentages déterminés aussi bien sur un échantillon du composé (I) que sur un échantillon du composé (II), sont respectivement : 10 % à 200°, 8 % à 160°, 5 % à 120° et environ 3 % à 100°. En dessous de 80°, la sensibilité de l'appareil de RMN ne permet plus de faire des mesures précises. ([5])

Deux d'entre nous ont déterminé précédemment le déplacement chimique moyen d'un méthyle en α d'un thiocarbonyle ([3]) :

CH_3CO-alkyle, $\delta = 2,10.10^{-6}$

CH_3CS-alkyle, $\delta = 2,65.10^{-6}$

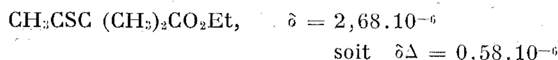
soit $\Delta\delta = 0,55.10^{-6}$

Les résultats sont analogues avec le diméthyl-2.2 thioacétylacétate d'éthyle (III) qui existe uniquement sous la forme thiocétonique A :



$$CH_3COC(CH_3)_2CO_2Et, \quad \delta = 2{,}10.10^{-6}$$

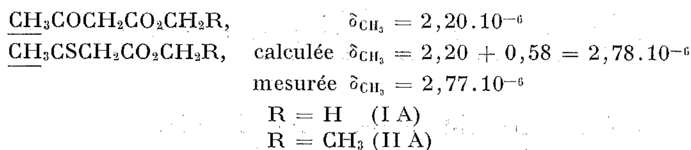
et



$$CH_3CSC(CH_3)_2CO_2Et, \quad \delta = 2{,}68.10^{-6}$$

$$\text{soit} \quad \delta\Delta = 0{,}58.10^{-6}$$

Les valeurs concernant les composés A étudiés dans ce travail sont les suivantes :



$$\underline{CH_3}COCH_2CO_2CH_2R, \quad \delta_{CH_3} = 2{,}20.10^{-6}$$

$$\underline{CH_3}CSCH_2CO_2CH_2R, \quad \text{calculée } \delta_{CH_3} = 2{,}20 + 0{,}58 = 2{,}78.10^{-6}$$

$$\text{mesurée } \delta_{CH_3} = 2{,}77.10^{-6}$$

$$R = H \quad (\text{I A})$$

$$R = CH_3 \quad (\text{II A})$$

ce qui est en bon accord avec les résultats exposés plus haut.

Mise en évidence des deux formes ènethioliques B et C. — Les spectres de RMN des thiocétylacétates de méthyle ou d'éthyle présentent, outre les signaux de la forme ènethiolique B déjà mentionnés dans la littérature ([2]), d'autres signaux attribuables à la forme ènethiolique C (tableau I). A 40° les esters de l'acide thioacétylacétique sont pratiquement totalement ènethiolisés, dans le rapport forme B/forme C $\simeq$ 6/1.

L'attribution de la structure *cis* à la forme la plus abondante (B) résulte de l'examen des spectres de RMN dans le tétrachlorure de carbone à dilution variable.

Dans un Mémoire précédent ([3]) nous avons mesuré le déplacement chimique de l'hydrogène du SH pour différents ènethiols aliphatiques ($\delta = 2{,}30.10^{-6}$) et, par dilution dans CCl_4, nous avons observé un déplacement vers les champs forts du signal du proton ènethiolique :

($\Delta\delta = 0{,}09.10^{-6}$ par exemple pour le diméthyl-2.4 pentène-2 thiol-3 pour une concentration en volume variant de 0 à 94 %).

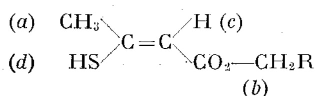
Nous observons de même, par dilution, un déplacement vers les champs forts pour le signal du proton *d'* des formes (I C) et (II C).

Par contre, le proton *d* des composés (I B) et (II B) possède un déplacement chimique très élevé [$6{,}50.10^{-6}$ pour (II B)] et, par dilution dans CCl_4, le signal correspondant se déplace vers les champs faibles.

Le même phénomène est observé pour le cyclopentanethione-2 carboxylate de méthyle (IV) ou d'éthyle (V) et le cyclohexanethione-2 carboxylate d'éthyle (VI), qui, du fait de leur structure, ne peuvent pas exister sous la forme C (tableau II).

L'existence de ponts hydrogène intermoléculaires peut être décelée en RMN par un déplacement du signal du proton ponté vers les champs forts lors de la dilution dans un solvant inerte. Par contre, un très faible déplacement est observé pour des composés chélatés [([1]), ([4])].

TABLEAU I

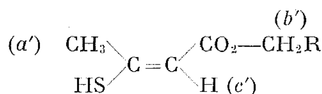


R = H (I B)

$\delta = 2{,}15.10^{-6}$	protons du méthyle	(*a*)
$3{,}70.10^{-6}$	protons du méthyle	(*b*)
$5{,}83.10^{-6}$	proton hydrogène	(*c*)
$6{,}50.10^{-6}$	proton hydrogène	(*d*) (**)

R = CH_3 (II B)

$\delta = 1{,}23.10^{-6}$	protons du méthyle	(*b*)
$2{,}13.10^{-6}$	protons du méthyle	(*a*)
$4{,}15.10^{-6}$	protons du méthylène	(*b*)
$5{,}80.10^{-6}$	proton hydrogène	(*c*)
$6{,}50.10^{-6}$	proton hydrogène	(*d*)



R = H (I C)

$\delta = 2{,}45.10^{-6}$	protons du méthyle	(*a'*) (*)
$3{,}64.10^{-6}$	protons du méthyle	(*b'*)
$5{,}88.10^{-6}$	proton hydrogène	(*c'*)
$3{,}75.10^{-6}$	proton hydrogène	(*d'*) (**)

R = CH_3 (II C)

$\delta = 1{,}21.10^{-6}$	protons du méthyle	(*b'*)
$3{,}64.10^{-6}$	protons du méthyle	(*a'*)
$4{,}11.10^{-6}$	protons du méthylène	(*b'*)
$5{,}86.10^{-6}$	proton hydrogène	(*c'*)
$3{,}80.10^{-6}$	proton hydrogène	(*d'*)

(*) Ce signal avait d'abord été attribué par F. Duus et S. O. Lawesson [2] au méthyle de la forme thiocétonique A.

(**) Ces protons sont bien échangés par addition de D_2O.

Les composés du type B, où la création d'une liaison hydrogène intramoléculaire est favorisée, présentent un déplacement important vers les champs faibles du signal du proton ènethiolique par dilution. En diminuant la concentration du produit dans CCl_4 nous rompons les liaisons intermoléculaires et ceci entraîne une chélation plus importante entre l'oxygène du groupe carbonyle et le proton du SH de la même molécule. Il doit donc exister un équilibre pour le mercapto-3 butène-2 oate de méthyle (I B) ou d'éthyle (II B) :

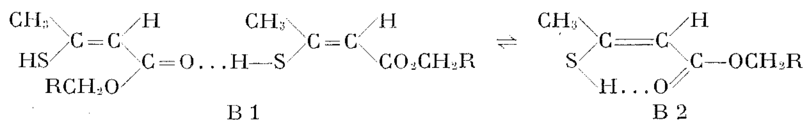


TABLEAU II

Concentration de CCl_4 (vol. %)	δ_{SH} des composés SH–C=C–CO_2CH_2R (I B)	(II B)	(IV B)	(V B)	(VI B)
0	6,49	6,63	5,72	5,71	4,67
25	6,66	6,78	5,87	5,81	4,80
50	6,83	6,94	5,95	5,95	4,93
75	7,05	7,10	6,05	6,07	5,10
88	7,15	7,20	6,12	6,13	5,20
94	7,20	7,25	6,17	6,13	5,27
$\Delta\delta$	0,71	0,62	0,45	0,42	0,60

L'existence d'un seul signal pour le proton du groupe SH peut être expliquée par un échange rapide entre les formes B 1 et B 2. Par dilution, l'équilibre correspondant est déplacé vers la droite, la forme B 2 existant seule pour une dilution infinie.

(*) Séance du 20 décembre 1971.

(1) W. DRINKARD et D. KIVELSON, *J. Phys. Chem.*, 62, 1958, p. 1494.
(2) F. DUUS et S. O. LAWESSON, *Arkiv for Kemi.*, 29, 1968, p. 127.
(3) D. PAQUER et J. VIALLE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3595.
(4) C. PIMENTEL et A. L. MC CLELLAN, *The Hydrogen Bond*, Reinhold Publishing Corporation, New-York, 1960, p. 142.
(5) Z. REYES et R. SILVERSTEIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 6367.
(6) D. C. SEN, *J. Indian. Chem. Soc.*, 13, 1936, p. 268 et 14, 1937, p. 214.

E. R. A. 171,
Faculté des Sciences de Caen,
esplanade de la Paix,
14-Caen,
Calvados.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Parité et stéréochimie des réactions concertées.*

Note (*) de M. **Jean Mathieu**, présentée par M. Léon Velluz.

La parité du nombre des doublets concernés dans une réaction concertée est en relation directe avec la stéréochimie de cette réaction. Les réactions impaires sont suprafaciales et les réactions paires antarafaciales.

Les stéréochimies de nombreuses réactions concertées de la Chimie organique ont été rationalisées grâce à différents concepts introduits par Ingold [1] (déplacement *trans* des doublets libres), Dewar [2] (états de transition aromatique et anti-aromatique), Fukui [3] (utilisation des orbitales lumo et homo), et surtout par Woodward et Hoffmann [4] (conservation de la symétrie des orbitales).

Il semble aujourd'hui que ces différents concepts puissent être unifiés en une notion plus générale tenant compte de la parité du nombre de doublets π et σ mis en jeu dans la réaction,

Naturellement les réactions photochimiques et les réactions faisant intervenir des orbitales *d* échappent à cette notion.

a. Les réactions impaires rassemblent les réactions concertées dans lesquelles 1, 3, 5, etc. doublets sont mis en jeu. Dans ces réactions les liaisons se forment ou se rompent du même côté de la structure en évolution. C'est-à-dire que la stéréochimie correspondra à une rétention ou présentera un caractère frontal, *cis*, *syn*, suprafacial ou disrotatoire, et les états de transition pourront être aromatiques au sens de « Hückel ».

Parmi les nombreuses réactions, on peut citer :

— la substitution SE_2 des carbones saturés (1 doublet → rétention) [5];

— la substitution SN'_2 des dérivés allyliques (3 doublets → *syn*) [6];

— addition du brome sur le cyclopentadiène (3 doublets → *cis*) [7];

— élimination thermique, par exemple Tschugaef (3 doublets → *cis*) [8];

— migration 1-5 de l'hydrogène (3 doublets → suprafacial) [4];

— ouverture des cyclohexadiènes (3 doublets → disrotatoire) [4];

— décomposition thermique des diazènes issus de pyrroline (3 doublets → disrotatoire) [9].

b. Les réactions paires concernent les réactions concertées dans lesquelles 2, 4, 6, etc. doublets sont mis en jeu. Dans ces réactions les liaisons se forment ou se rompent de part et d'autre de la structure en évolution. C'est-à-dire que la stéréochimie correspondra à une inversion ou présentera un caractère arrière, *trans*, *anti*, antarafacial ou conrotatoire, et les états de transition pourront être aromatiques du type « Moebius ».

Parmi les nombreuses réactions de ce type, on peut citer :

— la substitution SN_2 des carbones saturés (2 doublets → inversion) [10];

— la substitution SE'_2 des systèmes allyliques (2 doublets → *anti*) [6];

— élimination E_2 (2 doublets → *trans*) [11];

— migration 1-7 de l'hydrogène (4 doublets → antarafacial) [4];

— ouverture des cyclobutènes (2 doublets → conrotatoire) [4];

— fermeture des octatétraènes (4 doublets → conrotatoire) [4].

Dans certaines réactions, bien que l'on doive prendre en considération deux régions de la molécule, la règle de parité reste valable.

a. Les réactions impaires verront leurs liaisons se former ou se rompre selon la même face des régions considérées, tel est le cas de la réaction de Diels et et Alder, *cis* pour le diènophile et *cis* pour le diène [12].

b. Les réactions paires présentent pour l'une des deux régions, un caractère antarafacial, tels sont les cas :

— de la dimérisation des oléfines, *cis* pour l'une, *trans* pour l'autre [4];

— de l'addition des carbènes sur les oléfines, *cis* pour la double liaison, *trans* par rapport au carbène [13].

Le réarrangement de systèmes tels que celui de la figure 1 qui intéresse deux doublets a lieu avec une stéréochimie suprafaciale par rapport au cycle, mais avec inversion du carbone migrant [14] (*fig.* 1).

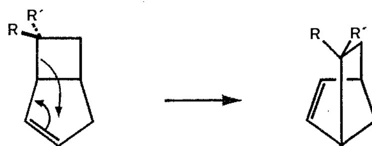


Fig. 1

Il est à remarquer qu'une réaction analogue, mais intéressant trois doublets, paraît avoir lieu avec une stéréochimie suprafaciale et rétention du carbone migrateur [15] (réactions impaires) (*fig.* 2).

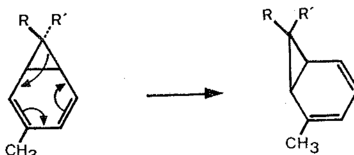


Fig. 2

La corrélation qui paraît exister entre la parité des réactions et leur stéréochimie peut résulter des éléments communs de symétrie entre les orbitales concernées et les chemins réactionnels.

Dans un système conjugué, les orbitales se présentent alternativement symétriques par rapport à un plan et un axe C_2. Les orbitales de rang impair ψ_1, ψ_3, ψ_5 ont un plan de symétrie et les orbitales de rang pair ψ_2, ψ_4, ψ_6 ont un axe de symétrie C_2.

Les réactions impaires dans lesquelles les liaisons se forment ou se rompent sur une seule face de la molécule conjuguée sont gouvernées par les orbitales de rang impair, leur mouvement moléculaire et leur état de transition présentent un plan de symétrie. Tel est le cas de l'ouverture disrotatoire des cyclohexatriènes et de la substitution *syn* SN'_2 [16] (*fig.* 3).

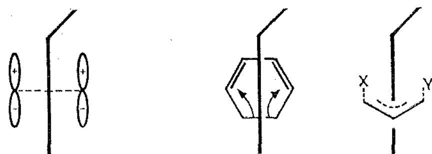


Fig. 3

Les réactions dans lesquelles les liaisons se forment ou se rompent sur les deux faces de la molécule conjuguée sont gouvernées par les orbitales de rang pair et leur mouvement moléculaire et leur état de transition présentent un axe de symétrie C_2. Tel est le cas de l'ouverture conrotatoire des cyclobutènes et de la substitution *anti*-SE'_2 (*fig.* 4).

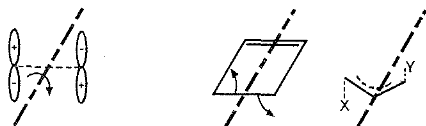


Fig. 4

La règle de parité ici énoncée peut probablement présenter des exceptions. Certaines d'entre elles sont déjà connues et interprétées : ainsi les substitutions nucléophiles frontales interdites (réaction paire suprafaciale) deviennent possibles lorsque le nucléophile agit par une orbitale *d* occupée qui peut fusionner avec la partie centrale d'une orbitale σ antiliante [10], ou bien dans le cas de transpositions du type Stevens, les réactions ne procèdent pas d'un mécanisme concerté mais d'un mécanisme radicalaire [17].

(*) Séance du 8 décembre 1971.

(1) C. K. Ingold, *Structure and Mechanism in organic chemistry*, Cornell University Press, London, 1969; *cf.* p. 957, 964 et suiv.

(2) M. J. S. Dewar, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 10, 1971, p. 761; *cf.* C. W. Jefford et U. Burger, *Chimia*, 25, 1971, p. 297.

(3) K. Fukui, *Fortschr. Chem. Forsch.*, 15, 1970, p. 1.

(4) R. B. Woodward et R. Hoffmann, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 8, 1969, p. 781.

([5]) D. J. CRAM, *Fundamentals of carbanion chemistry*, Academic Press, New-York, 1965, p. 116.

([6]) NGUYEN TRONG ANH, *Chem. Commun.*, 1968, p. 1089.

([7]) W. G. YOUNG, H. K. HALL et S. WINSTEIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 4338.

([8]) E. R. ALEXANDER et A. MUDRAK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 1810.

([9]) D. M. LEMAL et S. D. MC GREGOR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 1335.

([10]) L. SALEM, *Chem. in Britain*, 5, 1969, p. 449.

([11]) La stéréochimie *syn* des éliminations du type E_2CB n'est pas encore prévisible selon notre hypothèse.

([12]) Le caractère impair peut également s'accommoder d'une double inversion.

([13]) R. HOFFMANN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 1475.

([14]) J. A. BERSON et G. L. NELSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 5503.

([15]) J. A. BERSON et M. R. WILLCOTT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 2494.

([16]) SN'_2 étant une réaction nucléophile, la stéréochimie est gouvernée par l'orbitale vacante ψ_3 et non l'orbitale occupée ψ_2 qui conduit à la stéréochimie opposée ([6]).

([17]) U. SCHOLLKOPF, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 9, 1970, p. 763.

Centre de Recherches
Roussel-Uclaf,
93-Romainville,
Seine-Saint-Denis.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Ouverture, sous l'action des acides, des diols naphto-(2.3 c) furanniques en o-dibenzoylnaphtalènes. Application à la synthèse d'une diaza-6.7 anthraquinone-1.4.* Note (*) de MM. **Daniel Villessot** et **Yves Lepage**, présentée par M. Léon Velluz.

Les diols de la série du diphényl-1.3 naphto-(2.3 *c*) furanne subissent, en présence d'un mélange d'acides chlorhydrique et acétique, une déshydratation accompagnée de l'ouverture du cycle furannique pour former des *o*-dibenzoyl-naphtalènes. Cette réaction a permis d'isoler la tétraphényl-5.8.9.10 diaza-6.7 anthraquinone-1.4.

Ch. Dufraisse, L. Velluz et Mme L. Velluz [1] ont isolé la diphényl-9.10 anthraquinone-1.4 **3** par action des acides sur le diol dihydroxylé **1**. Plus tard, Ch. Dufraisse et J. Robert [2] ont préparé la même anthraquinone en traitant le diol diméthoxylé correspondant **2** par un mélange d'acides chlorhydrique et acétique.

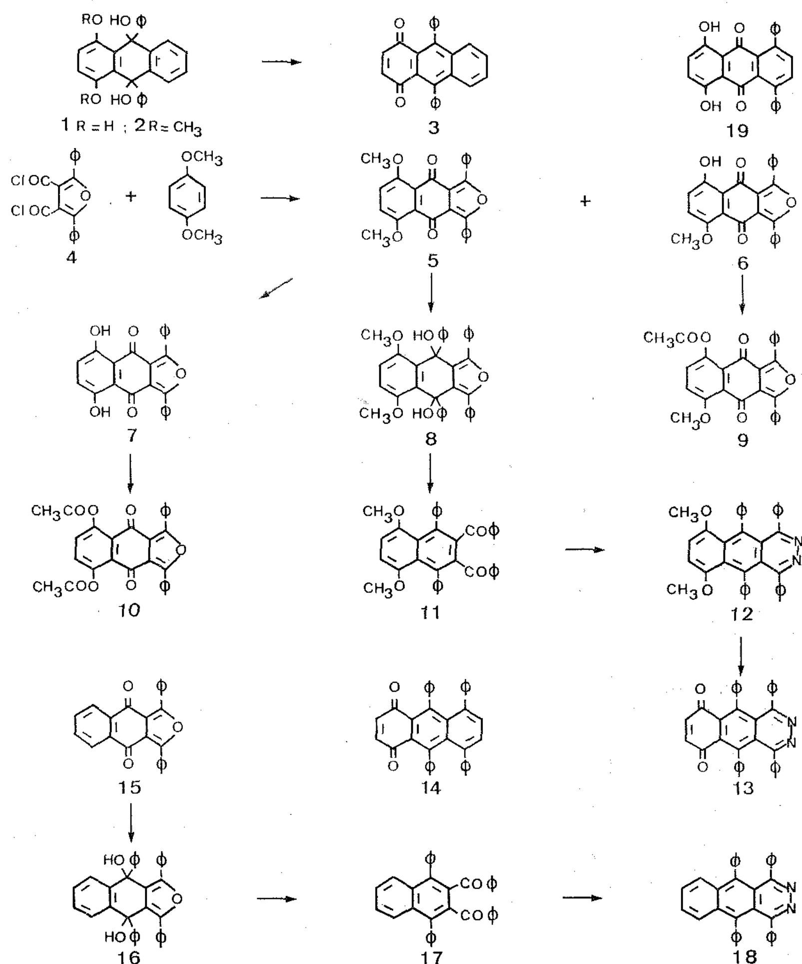
Nous avons voulu voir si l'action des acides sur les diols péri diméthoxylés, du type **8** appartenant à la série du naphto-(2.3 *c*) furanne conduisait à des résultats analogues. Pour commencer cette étude, nous avons préparé la diphényl-1.3 diméthoxy-5.8 naphto-(2.3 *c*) furanne quinone-4.9 **5** inconnue. Les synthèses de quelques-unes de ces quinones avaient bien été décrites [[3], [4]], mais par contre, leurs propriétés chimiques ne paraissent pas avoir été étudiées.

Par action à la température ambiante, du bichlorure d'acide **4** sur le diméthoxy-1.4 benzène, nous obtenons la quinone espérée **5**, mélangée à un peu de quinone monométhoxylée **6**, aiguilles rouges; F_{inst} 243°C (C_6H_6). [Analyse [10] : $C_{25}H_{16}O_5$, calculé %, C 75,75; H 4,07; trouvé %, C 75,69; H 4,32.] Le spectre infrarouge [11] du composé **6** ne comporte, par suite d'une liaison hydrogène [5], aucune bande OH, mais une bande de carbonyle à 1665 cm^{-1}. Ultraviolet-vis. [11] : $\lambda_{max} = 349$ nm, $\log \varepsilon = 4{,}5$ et $\lambda_{max} = 475$ nm, $\log \varepsilon = 3.3$.

Ce composé **6** conduit en présence d'anhydride acétique et de pyridine à un ester **9**; F_{inst} 266°C. Aiguilles jaunes (C_6H_6). (Analyse : $C_{27}H_{18}O_6$, calculé %, C 73,96; H 4,14; trouvé %, C 73,93; H 4,35.) Infrarouge : $\nu_{CO} = 1770$ et 1670 cm^{-1}. Ultraviolet-vis. : $\lambda_{max} = 359$ nm, $\log \varepsilon = 4{,}0$ et $\lambda_{max} = 422$ nm, $\log \varepsilon = 3{,}9$.

La quinone diméthoxylée **5**, aiguilles jaune d'or, (C_6H_6) [F_{inst} 244°C. (Analyse : $C_{26}H_{18}O_5$, calculé %, C 76,09; H 4,42; trouvé %, C 75,86;

H 4,48). Infrarouge : $\nu_{CO} = 1660\ cm^{-1}$. Ultraviolet-vis. : $\lambda_{max} = 351$ nm, $\log \varepsilon = 4,1$ et $\lambda_{max} = 430$ nm, $\log \varepsilon = 4,1$] a bien des propriétés quinoniques, puisqu'on peut la réduire en l'hydroquinone correspondante rouge vif, rapidement oxydée à l'air avec retour au composé de départ.



Cette quinone **5** se déméthyle totalement (fusion en présence de bromhydrate de pyridine) en quinone dihydroxylée **7**; Aiguilles rouges; F_{inst} 284°C (C_6H_6). (Analyse : $C_{24}H_{14}O_5$, calculé %, C 75,39; H 3,69; trouvé %, C 75,11; H 3,78.) Le spectre infrarouge de la quinone **7** ne comporte aucune bande OH. Il en est de même des spectres de la quinizarone [5] et de la diphényl-5.8 quinizarone **19** [7]. La quinone **7** a une bande de carbonyle à $1630\ cm^{-1}$.

Le spectre ultraviolet-vis. (λ_{max} = 474 nm, log ε = 4,0) rappelle celui de la diphénylquinizarone **19** (λ_{max} = 474 nm, log ε = 3,9).

Cette dihydroxyquinone **7** conduit au diester **10**, aiguilles jaunes; F_{inst} 267°C (C_6H_6). (Analyse : $C_{28}H_{18}O_7$, calculé %, C 72,10; H 3,89; trouvé %, C 72,20; H 4,06.) Infrarouge : ν_{CO} = 1770 et 1670 cm^{-1}. Ultraviolet-vis : λ_{max} = 350 nm, log ε = 4,1 et λ_{max} = 420 nm, log ε = 3,9.

Par action du phényllithium sur la quinone diméthoxylée **5** on obtient le diol **8**; F_{inst} 321°C environ (C_6H_6). (Analyse : $C_{38}H_{30}O_5$, calculé %, C 80,54; H 5,34; trouvé %, C 80,40; H 5,28.)

L'action des acides sur le diol **8** ne conduit pas à une réaction analogue à celle observée en série anthracénique (déméthylation et déshydratation) mais à une réaction différente (déshydratation et ouverture du cycle furannique). Elle fournit le dibenzoylnaphtalène diméthoxylé **11** (90 %); F_{inst} 274°C (C_6H_6). (Analyse : $C_{38}H_{28}O_4$, calculé %, C 83,20; H 5,15; trouvé %, C 83,25; H 5,29.) Infrarouge : ν_{CO} = 1660 cm^{-1}. Ultraviolet-vis. : λ_{max} = 356 nm, log ε = 3,9.

Le naphtalène dibenzoylé **11** est transformé, par l'hydrate d'hydrazine en diméthoxy-1.4 tétraphényl-5.8.9.10 diaza-6.7 anthracène [diméthoxy-6.9 tétraphényl-1.4.5.10 benzo-(*g*)-phtalazine] **12**; F_{inst} 315-317°C (pyridine). (Analyse : $C_{38}H_{28}N_2O_2$, calculé %, C 83,80; H 5,18; N 5,14; trouvé %, C 83,97; H 5,42; N 5,46.) Ultraviolet-vis. : λ_{max} = 411 nm, log ε = 3,9 et λ_{max} = 452 nm, log ε = 3,7.

Le diazaanthracène **12**, traité par le tribromure de bore (en chlorure de méthylène à — 35°C), se transforme (déméthylation et oxydation) en tétraphényl-5.8.9.10 diaza-6.7 anthraquinone-1.4 [ou tétraphényl-1.4.5.10 benzo-(*g*)-phtalazine dione-6.9] **13**; F_{inst} (pyridine) 397-402°C. (Analyse : $C_{36}H_{22}N_2O_2$; calculé %, C 84,03; H 4,31; N 5,44; trouvé %, C 83,8; H 4,4; N 5,7.)

De telles quinones sont peu connues : seul le dérivé tétraméthylé a été décrit ([6]). Le spectre infrarouge de notre quinone **13** (ν_{CO} = 1670 cm^{-1}) est très voisin de celui de la tétraphényl-5.8.9.10 anthraquinone-1.4 **14** (ν_{CO} = 1665 cm^{-1}) ([7]). Son spectre ultraviolet-vis., λ_{max} = 340 nm, log ε = 4,1 et λ_{max} = 400 nm, log ε = 3,6 rappelle celui de l'anthraquinone **14** : λ_{max} = 445 nm, log ε = 3,74 ($CHCl_3$) ([7]).

Le comportement original du diol diméthoxylé **8** vis-à-vis des acides nous a incités à étudier le diol non méthoxylé **16** obtenu par phénylation de la diphényl-1.3 naphto-(2.3 *c*) furanne quinone-4.9 **15** déjà connue [([4]), ([12])] mais préparée par une nouvelle méthode : action du diphényl-2.5 furanne sur l'anhydride phtalique ([8]). Le diol **16** est incolore; F_{inst} 274°C (C_6H_6). (Analyse : $C_{36}H_{26}O_3$, calculé %, C 85,35; H 5,17; trouvé %, C 85,17; H 5,44.)

Traité par l'acide chlorhydrique à 1 % dans l'acide acétique à l'ébullition, il perd une molécule d'eau et se transforme en diphényl-1.4 dibenzoyl-2.3 naphtalène **17**; F_{inst} 186°C [litt. (9), F_{inst} 185-186,5°C], précurseur du diazanthracène **18**, F_{inst} 277°C [litt. (9), F_{inst} 277-279°C]. Ultraviolet-vis. : $\lambda_{max} = 269$ nm, $\log \varepsilon = 4,6$ et $\lambda_{max} = 392$ nm, $\log \varepsilon = 3,1$.

(*) Séance du 20 décembre 1971.

(1) Ch. Dufraisse, L. Velluz et Mme L. Velluz, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1947, p. 1037.
(2) Ch. Dufraisse et J. Robert, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 197.
(3) O. Dischendorfer, K. Lercher et J. Marek, *Monatch. Chem.*, 80; 1949, p. 333.
(4) D. V. Nightingale et B. Sukornick, *J. Org. Chem.*, 24, 1959, p. 497.
(5) G. E. Hilbert, O. R. Wulf, S. B. Hendricks et U. Liddell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 1936, p. 548.
(6) L. Lomme et Y. Lepage, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 4183.
(7) Y. Lepage, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1141.
(8) Y. Lepage et C. Champredon, Travaux non publiés.
(9) T. H. Regan et J. B. Miller, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 3053.
(10) Les analyses ont été réalisées par M. Dorme.
(11) Les spectres infrarouge (nujol) et ultraviolet (CH_2Cl_2) sont enregistrés sur appareils « Perkin-Elmer » 337 et 137 U. V.
(12) Mrs D. V. Nightingale nous a communiqué le spectre infrarouge de la quinone **15**. Il est identique à celui de notre composé.

U. E. R. des Sciences
Laboratoire de Chimie organique A,
123, rue Albert-Thomas,
87-Limoges, Haute-Vienne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Interactions intramoléculaires* [1]. *Étude RMN et conformationnelle d'une série de chloro-2 et de dichloro-2.2 alcools acycliques.* Note (*) de Mme **Juliette Torri** et M. **Hubert Bodot**, transmise par M. Max Mousseron.

Pour les deux séries, R—CHX—CH_2Cl et R—CHX—$CHCl_2$ [R = $(CH_3)_3C$ et C_6H_5; X = OH et OSi $(CH_3)_3$], les paramètres RMN ont été obtenus. D'après les constantes de couplage de ces composés, les équilibres conformationnels sont qualitativement évalués, et comparés à ceux des composés halogénés correspondants.

Des travaux ont été consacrés à l'étude de l'isomérie de rotation d'éthanes di-, tri- et tétrasubstitués comportant, soit un groupement phényle [(2) à (6)], soit un groupement *t*-butyle [(6) à (10)]. Les modifications d'équilibres conformationnels en passant de l'un à l'autre peuvent maintenant être mises en évidence pour quelques séries de composés, en particulier R—CHX—CH_2Cl et R—CHX—$CHCl_2$. Nous rapportons ici les données expérimentales (tableaux I et II) pour X = OH (série *a*) et X = OSi $(CH_3)_3$ (série *b*); elles seront comparées aux résultats pour X = Cl [(4), (10), (11)].

Les spectres RMN (réalisés à 100 MHz) des composés **1** *a* et **1** *b* étant du type ABC, nous avons utilisé [12] la méthode des moments de Anderson et McConnel [13] pour accéder aux valeurs approximatives des trois déplacements chimiques; avec une hypothèse raisonnable sur les valeurs des trois constantes de couplage, nous avons calculé les spectres pour chaque combinaison de ces six paramètres; pour les cas favorables (examen des fréquences de transition), il a été procédé à une série d'itérations; pour les cas où elles conduisent à une convergence, les intensités expérimentales et calculées ont été comparées. Le seul jeu des paramètres

Tableau I

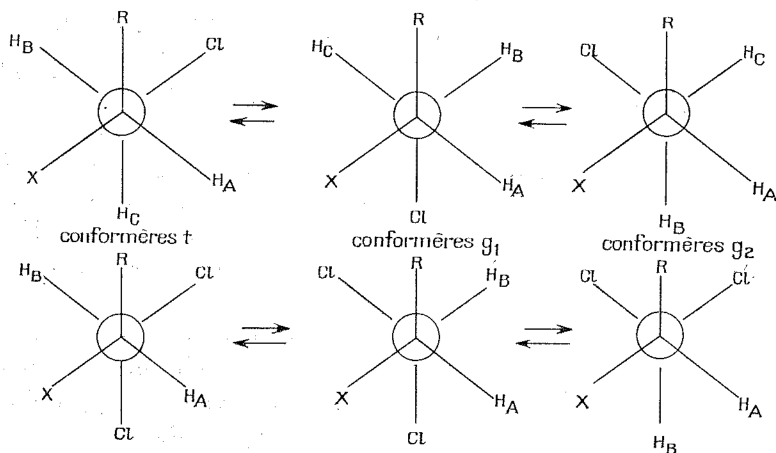
Paramètres RMN des composés R—CH_AX—CH_BH_CCl
(déplacements chimiques $\delta.10^6$ par rapport au TMS;
constantes de couplage J en hertz; fraction molaire du soluté : 0,25)

	R	X	Solvant	δ_A	δ_B	δ_C	J_{AB}	J_{AC}	J_{BC}
1 *a*	$(CH_3)_3C$	OH	CCl_4	3,36	3,67	3,37	2,1	9,9	—10,9
			CH_3CN	3,36	3,76	3,39	2,1	9,8	—11,7
1 *a*-D ([a])	–	–	CCl_4	–	3,70	3,37	–	([b])	—10,8
1 *b*	$(CH_3)_3C$	OSi $(CH_3)_3$	CCl_4	([c])	([c])	([c])	2,4	8,8	—11,3
			CH_3CN	3,52	3,76	3,36	1,8	9,0	—11,2
2 *a*	C_6H_5	OH	CCl_4	4,55	3,40	3,33	4,4	7,6	—11,1
2 *b*	C_6H_5	OSi $(CH_3)_3$	CCl_4	4,67	3,40	3,40	([d])	([d])	–

([a]) $(CH_3)_3C$—CD (OH)—CH_2Cl; ([b]) J_{HD} = 1,6 Hz; ([c]) $\delta_A - \delta_C = 0{,}17$; $\delta_B - \delta_C = 0{,}34$; ([d]) $J_{AB} + J_{AC}$ = 12,4 Hz.

satisfaisants a été ensuite utilisé pour calculer les spectres à 60 MHz; la confrontation (fréquences et intensités) avec les spectres expérimentaux est satisfaisante.

Pour le composé **1** *a*, l'identification des protons A et C (de déplacements chimiques très voisins) a été réalisée grâce au spectre RMN de sa modification isotopique **1** *a*-D (*cf.* tableau I); pour le composé **1** *b*, les identifications sont réalisées par comparaison des déplacements chimiques (B et C) et des constantes de couplage avec les paramètres correspondants du composé **1** *a*. Dans les deux cas, l'identification des protons B et C avec ceux de la figure est directement liée au problème



Représentation des conformères des composés étudiés.

de l'équilibre conformationnel. Compte tenu de l'importance constante de couplage $J_{HD} = 1,6$ Hz de **1** *a*-D, le proton de déplacement chimique $3,37.10^{-6}$ est préférentiellement anti par rapport à l'atome de deutérium. La grande différence de déplacement chimique entre les deux protons géminés (B et C) n'est compatible qu'avec une préférence marquée pour l'un des conformères (*t* ou g_1); en effet, les protons en position anti par rapport aux groupements $(CH_3)_3C$ et X doivent avoir un déplacement chimique supérieur à celui qui est anti par rapport au proton A (effet d'anisotropie diamagnétique).

Pour les composés **1** *a* et **2** *a*, le conformère g_1 doit être considéré comme le plus stable si l'on effectue la comparaison des rapports des constantes de couplage J_{AB}/J_{AC} (tableau III); en effet, l'identification des protons B et C a été réalisée ([6]) pour X = Y = Br et R = C_6H_5 et $(CH_3)_3C$; par rapport à ces composés, le conformère g_1 doit être stabilisé pour **1** *a* et **2** *a* compte tenu de l'influence de la liaison hydrogène ([15]); cette remarque conduit à choisir entre les deux possibilités, le plus petit rapport des constantes de couplage; ce choix assure l'identification des protons

TABLEAU II

Paramètres RMN des composés R—CH_AX—CH_BCl_2
(déplacements chimiques $\delta.10^6$ par rapport au TMS; constantes de couplage J en hertz; solvant CCl_4; fraction molaire du soluté : 0,25)

	R	X	δ_A	δ_B	J_{AB}
3 *a*...........	$(CH_3)_3C$	OH	3,65	5,98	2,0
3 *b*...........	$(CH_3)_3C$	OSi $(CH_3)_3$	3,71	5,94	1,3
4 *a*...........	C_6H_5	OH	4,52	5,59	5,6
4 *b*...........	C_6H_5	OSi $(CH_3)_3$	4,83	5,61	5,6
5.............	$(CH_3)_3C$	Cl	–	–	1,5 [16]
5.............	C_6H_5	Cl	–	–	6,0 [4]

TABLEAU III

Rapports J_{AB}/J_{AC} *des constantes de couplage vicinales pour la série* R—CHX—CH_2Y

	R =	CH_3 [14]		C_6H_5		$(CH_3)_3C$	
X	Y	CCl_4	CH_3CN	CCl_4	CH_3CN	CCl_4	CH_3CN
Br	Br	2,6	1,9	2,1 [11]	2,0 [11]	0,33 [11]	0,24 [11]
Cl	Cl	1,9	1,2	1,3 [11]	–	0,33 [10]	–
OH	Cl	0,8	–	0,57	–	0,21	0,22
OSi $(CH_3)_3$	Cl	–	–	(1.0)	–	0,27	0,20
OH	Br	–	–	0,47 [11]	–	0,35 [10]	–

B et C. S'il est étendu au composé **1** *b*, la diminution du rapport J_{AB}/J_{AC} (de 0,27 à 0,20) en passant à un solvant polaire est conforme à ce que l'on peut prévoir (augmentation de la population de g_1) d'après le modèle électrostatique de l'effet de solvant comme pour tous les composés des deux premières lignes du tableau III.

Dans le cadre de l'hypothèse raisonnable d'un faible peuplement des isomères de rotation g_2, on peut considérer que les rapports J_{AB}/J_{AC} sont essentiellement déterminés par l'équilibre conformationnel ($t \rightleftharpoons g_1$), et peu dépendants de la nature des substituants. Dans ces conditions, le tableau III met en évidence l'augmentation progressive des interactions gauches Cl...R dans l'ordre R = CH_3, C_6H_5, $(CH_3)_3C$; mais, la variation en passant de **2** *a* à **1** *a* est beaucoup plus importante que celle pour les bromhydrines correspondantes, soit un phénomène inverse de ce que l'on observe pour les composés dihalogénés.

Pour la série R—CHX—$CHCl_2$ (tableau II), les constantes de couplage sont petites lorsque R = $(CH_3)_3C$, confirmant ainsi le faible peuplement des conformères *t* à hydrogènes anti, comme nous l'avions déjà souligné pour une autre série d'éthanes tétrasubstitués [9]. Pour les composés comportant un groupement phényle (**4** *a*, **4** *b* et **6**), les valeurs des constantes

de couplage indiquent un peuplement à peu près égal des conformères t et g_1 (g_2 étant considéré comme faiblement peuplé) même dans ce cas, le conformère t (deux interactions gauches) n'est pas nettement favorisé par rapport au conformère g_1 (trois interactions gauches). Nous sommes donc bien en présence d'un phénomène ([9]) se manifestant avec une intensité croissante quand on augmente les contingences stériques [*cf.* en particulier le cas de $(CH_3)_3C-CHCl-CHCl-C(CH_3)_3$ méso] ([17]); toutefois, le rôle des substituants R n'est certainement pas aussi simple que dans la première série de composés puisque, pour $CH_3-CHCl-CHCl_2$ ([4]), la constante de couplage vicinale J_{AB} (3,6 Hz) est intermédiaire entre celles des composés **6** et **5**.

(*) Séance du 8 décembre 1971.

([1]) Partie XIII; Partie XII : *cf.* réf. ([2]).
([2]) M. Camail et D. Dan Dicko, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1188.
([3]) H. Bodot, A. Leray et L. Pujol, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 842.
([4]) W. F. Reynolds et D. J. Wood, *Canad. J. Chem.*, 49, 1971, p. 1209.
([5]) W. F. Reynolds et D. J. Wood, *Canad. J. Chem.*, 47, 1969, p. 1295.
([6]) M. Buza et E. J. Snyder, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 1161.
([7]) G. M. Whitesides, J. P. Sevenair et R. W. Goetz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 1135.
([8]) C. A. Kingsbury et D. C. Best, *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 6.
([9]) H. Bodot, J. Fedière, G. Pouzard et L. Pujol, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3260.
([10]) L. M. Jackman et D. P. Kelly, *J. Chem. Soc.*, B, 1970, p. 110.
([11]) E. I. Snyder, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 1155.
([12]) J. Torri, *Thèse de Spécialité*, Marseille, 1967.
([13]) W. Anderson et H. M. Mc Connel, *J. Chem. Phys.*, 26, 1957, p. 1496.
([14]) H. Finegold, *J. Chem. Phys.*, 41, 1964, p. 1808.
([15]) H. Bodot, D. Dan Dicko et Y. Gounelle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 870.
([16]) L. Pomes, *Diplôme d'Études supérieures*, Marseille, 1967.
([17]) D. C. Best, G. Underwood et C. A. Kingsbury, *J. Chem. Soc.*, D, 1969, p. 627.

Laboratoire de Chimie organique structurale, associé au C. N. R. S. n° 109, Université de Provence, 13-Marseille, Bouches-du-Rhône.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Polymorphisme des composés* Ln_3NbO_7. *Étude d'un second type structural observé pour* Ln = Sm, Eu, Gd. Note (*) de M. **Gilbert Tilloca** et Mme **Monique Perez y Jorba**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans les systèmes formés par l'oxyde de niobium Nb_2O_5 α avec les sesquioxydes de terres rares Ln_2O_3 (Ln = La, ..., Dy) apparaît un composé de formule Ln_3NbO_7.
Ce composé présente des transformations polymorphiques variables selon la nature de l'élément lanthanide.
Le composé Eu_3NbO_7 a été préparé sous forme monocristalline par la méthode des flux. Ces cristaux présentent la symétrie monoclinique et satisfont aux conditions du groupe P 2/*m*.

Les composés Ln_3NbO_7 qui apparaissent dans les systèmes formés par l'oxyde de niobium Nb_2O_5 α avec les sesquioxydes des terres rares Ln_2O_3 (Ln = La, ..., Dy) présentent des transformations polymorphiques variables selon l'élément lanthanide considéré.

Dans une Note précédente (1), nous avions exposé nos résultats sur une première structure présentée par les composés des premiers termes de la série des lanthanides (La, Nd, Sm) aux environs de 1300°C.

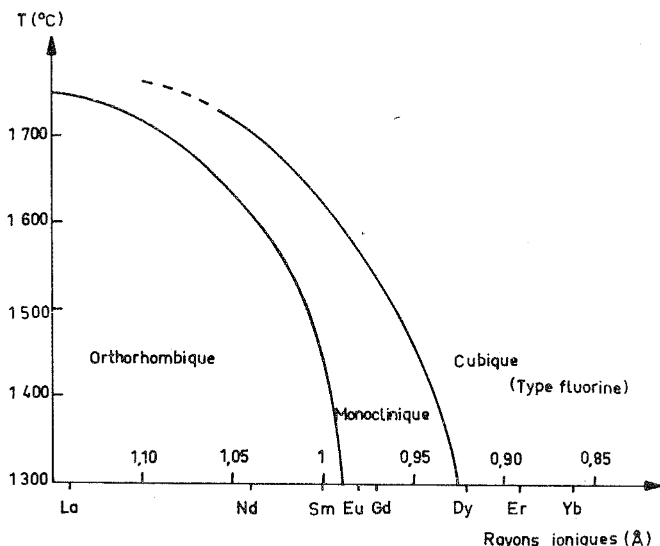
Nous nous proposons dans cette Note d'aborder l'étude de la seconde structure observée par certains auteurs (2) avec les composés des éléments Ln = Sm, Eu, Gd, et de présenter une synthèse de nos résultats sur les composés Ln_3NbO_7.

1. Structure du composé Ln_3NbO_7 observée pour Ln = Sm, Eu, Gd. — Le composé Eu_3NbO_7 a été préparé sous forme monocristalline par la méthode des flux en utilisant le fluorure de plomb PbF_2 comme fondant (T^{o}_{fusion} = 855°C) et un programme de chauffage comprenant une montée en température jusqu'à 1200°C suivie d'un palier de 2 h à cette température et d'un refroidissement lent (2°C/h) jusqu'à 800°C. L'examen des clichés de cristal tournant et de Weissenberg effectués par rotation des cristaux autour de trois directions perpendiculaires $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$, permet de tirer les conclusions suivantes :

— la symétrie des monocristaux du composé Eu_3NbO_7 est monoclinique;

— les conditions d'extinction observées sont compatibles avec le groupe spatial P 2/*m*;

— les éléments de symétrie sont : un axe binaire et un miroir perpendiculaire à cet axe. Cependant les clichés de Weissenberg font apparaître des éléments de symétrie supplémentaires qui ne peuvent être retenus lors de l'interprétation du diagramme de poudre, mais qui pourraient être attribués à un mâclage des cristaux.



Polymorphisme des composés Ln_3NbO_7.

Cette interprétation conduit aux paramètres suivants :

$$a = 10,67_2 \text{ Å}, \quad b = 10,67_9 \text{ Å}, \quad c = 10,66_0 \text{ Å}, \quad \beta = 90°25'.$$

La maille monoclinique ainsi déterminée ne s'écarte que très légèrement de la symétrie cubique.

Au-dessus de 1300°C la structure subit une évolution : au voisinage de la fusion elle devient cubique de type fluorine. L'étude de cette évolution en fonction de la température et l'examen du diagramme de poudre du composé Eu_3NbO_7 permettent de supposer que la structure mise en évidence pourrait dériver de la structure cubique de type fluorine avec

$$a_{\text{monocl}} = 2\,a \quad \text{(type fluorine)};$$
$$b_{\text{monocl}} = 2\,a \quad \text{(type fluorine)};$$
$$c_{\text{monocl}} = 2\,a \quad \text{(type fluorine)}.$$

Ceci conduit à admettre huit groupements Eu_3NbO_7 par maille élémentaire.

Les composés Sm_3NbO_7 et Gd_3NbO_7 préparés respectivement à 1450 et 1300°C sont isomorphes de Eu_3NbO_7.

2. Synthèse des résultats obtenus sur le polymorphisme des composés Ln_3NbO_7 (*fig.* 1). — Pour les premiers termes de la série (La, Nd, Sm), la structure du composé Ln_3NbO_7 à 1300°C est de symétrie orthorhombique et se rattache au groupe P *nam*. Au-dessus de cette température la structure évolue en passant par un état intermédiaire qui, d'après nos premières expériences sur Nd_3NbO_7, semblait être de symétrie quadratique pour finalement aboutir à la structure cubique de type fluorine.

En fait, il semble que l'intermédiaire structural observé avec Ln = La, Nd, Sm, soit identique à la forme monoclinique de Eu_3NbO_7.

Pour les éléments La, Nd, les transformations sont situées très près des températures de fusion des composés Ln_3NbO_7. La forme orthorhombique est stable dans un large domaine de température et ce n'est qu'au voisinage de la fusion que la forme monoclinique a été mise en évidence par diffractométrie X (3) à haute température.

Des essais effectués sur le composé Nb_3NbO_7 dans des conditions très proches de la fusion laissent supposer l'existence d'une forme cubique à très haute température; cette forme cubique n'ayant pas été observée pour La_3NbO_7.

Par contre, pour l'élément samarium, les températures de transformation orthorhombique, monoclinique, cubique, sont abaissées et la mise en évidence des trois formes est plus facile.

Pour Ln = Eu, Gd, on observe seulement l'existence des formes monoclinique et cubique. La forme orthorhombique n'apparaît plus.

Enfin, à partir du dysprosium et jusqu'aux derniers termes de la série, seule la forme cubique de type fluorine existe dans tout le domaine de température.

(*) Séance du 8 décembre 1971.

(1) G. Tilloca, M. Perez y Jorba et F. Queyroux, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 134.

(2) A. J. Dyer et E. A. D. White, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 63, 1964, p. 301-312.

(3) Mme Coutures et M. Traverse ont bien voulu effectuer au Laboratoire des Ultra-Réfractaires (Odeillo) les expériences de diffractométrie X à haute température.

Laboratoire de Chimie appliquée
de l'État solide,
Centre d'Études
de Chimie métallurgique,
15, rue Georges-Urbain,
94-Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de l'arrêt cinétique observé avant la décomposition complète d'échantillons d'hydroxyde de cadmium.* Note (*) de M. Jean-Claude Niepce, Mme Ginette Watelle-Marion et M. Christian Clinard, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs montrent à l'aide de différentes techniques expérimentales que l'arrêt cinétique observé avant la déshydratation complète d'un échantillon d'hydroxyde de cadmium n'est pas dû à un arrêt de la réaction au niveau du cristallite mais au fait que certains d'entre eux n'ont pas subi de décomposition même partielle.

Au cours de nos travaux antérieurs [(1), (2)] relatifs à la décomposition de l'hydroxyde de cadmium en oxyde, nous n'avions pu retenir le début des courbes d'avancement de la réaction en fonction du temps en raison de la durée relativement importante de la mise en température de l'échantillon.

Afin d'améliorer la connaissance des premiers instants de la réaction, cette étude a été reprise, soit en utilisant un système de chauffage sans inertie, soit en provoquant la décomposition par abaissement de la pression de vapeur d'eau. L'hydroxyde utilisé est un produit très bien cristallisé constitué de plaquettes hexagonales dont le diamètre moyen varie de 500 à 5 000 Å.

Les conditions opératoires précitées, appliquées à une telle souche conduisent à l'obtention de courbes d'avancement à pente continûment décroissante dont le palier correspond à l'élimination d'une quantité d'eau inférieure à celle mise en jeu par la réaction complète.

En vue de chercher la cause de cet arrêt cinétique, nous avons enregistré en fonction du temps la décroissance de l'intensité d'une raie de diffraction X de l'hydroxyde ou la croissance d'une raie de l'oxyde. Les courbes obtenues (*fig.* 1) ont même allure que les courbes thermogravimétriques.

Ces résultats, différents de ceux obtenus en utilisant de l'hydroxyde précipité (1) montrent que la transformation structurale de la quantité initiale d'hydroxyde peut être incomplète. Ce fait est d'ailleurs confirmé par la coexistence des raies de l'hydroxyde et de l'oxyde sur les diffractogrammes réalisés après un maintien de plusieurs jours du palier cinétique.

L'explication d'un blocage réactionnel au niveau du grain ne paraissant pas pouvoir être retenue dans le cas d'une décomposition où la couche du produit formé est habituellement non protectrice, il nous a paru intéressant d'étudier par microscopie et diffractométrie électroniques les

échantillons partiellement décomposés, étude qui fut précédée de l'examen d'échantillons constitués exclusivement de cristallites d'hydroxyde ou d'oxyde.

Les clichés 1 *a* et 1 *b* montrent que les cristallites d'hydroxyde sont de fines plaquettes de symétrie hexagonale reposant sur la face (00.1), l'axe 3 étant dirigé suivant le faisceau d'électrons.

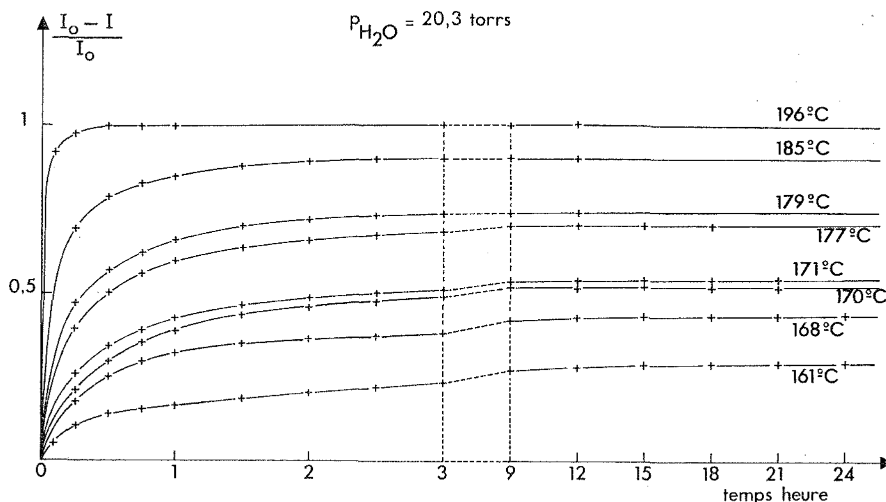


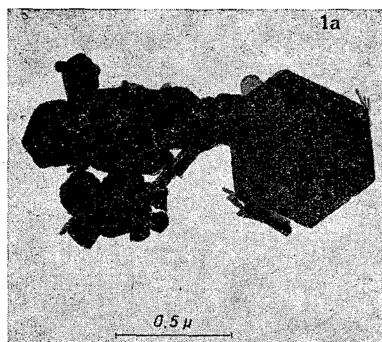
Fig. 1

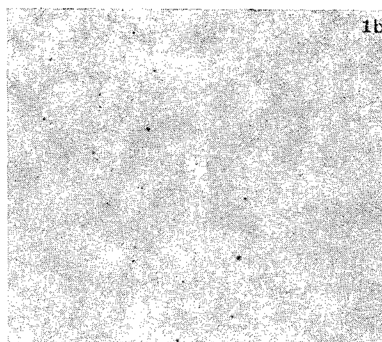
Courbes d'avancement de la réaction obtenue par diffractométrie X. Seules les conditions P = 20,3 Torr, T $\geq$ 196°C permettent d'aboutir à une réaction complète.

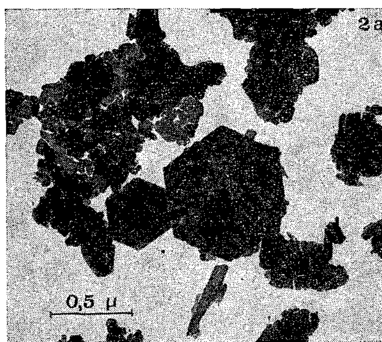
I_0 : intensité initiale plan (101) de l'hydroxyde;
I : intensité pour le même plan à l'instant *t*.

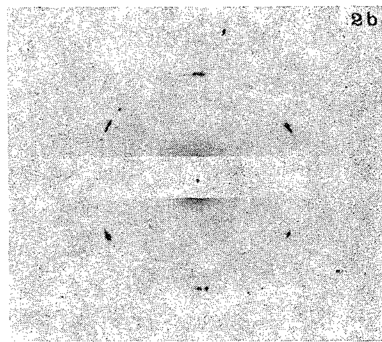
Les clichés 2 *a* et 2 *b* sont relatifs à un échantillon d'hydroxyde totalement décomposé. Les plus gros cristaux d'hydroxyde ont subi un assez grand fractionnement bien qu'ayant conservé en général leur habitus. Les cristallites d'oxyde ($400 < \Phi < 1000$ Å) sont parfaitement orientés par rapport au cristal d'hydroxyde initial. Ils sont développés suivant les plans (111), ceux-ci étant parallèles aux plans (00.1) de l'hydroxyde. L'axe ternaire [111] du réseau cubique de l'oxyde est confondu avec l'axe ternaire [001] du réseau rhomboédrique de l'hydroxyde. Ces résultats montrent que la transformation hydroxyde $\rightarrow$ oxyde est une réaction orientée, conclusion qui est à rapprocher de celle concernant la déshydratation des hydroxydes isotypes : $Mg(OH)_2$ (3) et $Co(OH)_2$ (4). Nous montrerons dans une publication détaillée (5) que la diffraction des rayons X

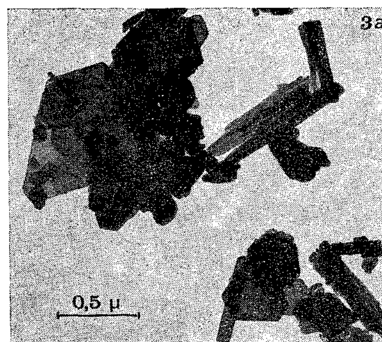
permet de déceler une telle réaction orientée, technique qui peut être utile dans le cas où les cristaux initiaux sont décomposés par le faisceau d'électrons.

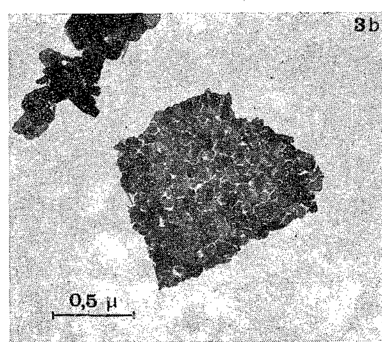












Enfin, les clichés 3 *a* et 3 *b* relatifs à un échantillon ayant conduit à un arrêt cinétique montrent que certains cristallites ont été totalement transformés en oxyde. Ils ont été fractionnés et donnent la figure de diffraction de cristallite d'oxyde. Tous les autres sont intégralement conservés

sans perturbation de leur morphologie ni de leur figure de diffraction. Aucun grain partiellement transformé n'a été observé.

Craignant la mise en cause des conditions expérimentales, tel l'établissement d'un gradient de température ou de pression dans la masse de l'échantillon, nous avons effectué des expériences complémentaires par thermogravimétrie et microscopie optique.

Des cristaux d'hydroxyde de taille importante ($0,1 \leqq \Phi \leqq 1$ mm) ont été soumis en thermobalance aux conditions de l'isotherme $t = 168^{\circ}C$ (figure jointe). Après maintien du palier plusieurs jours, on a pu constater une répartition au hasard des cristaux non transformés sur la nacelle, certains même se trouvant collés à la surface de plus gros cristaux totalement décomposés. De plus, l'examen de cristaux individuels au microscope optique équipé d'une cellule chauffante montre que pour une pression donnée la température de décomposition n'a pas la même valeur pour les différents cristaux.

En conclusion, deux résultats sont à souligner. Tout d'abord, contrairement aux résultats bibliographiques antérieurs (6), les isothermes d'avancement n'ont pas une forme sigmoïde. Nous avons montré en effet que lorsque le temps zéro est correctement réalisé, par abaissement brusque de la pression, ou par mise en température dans un four sans inertie, ces courbes sont à pente continûment décroissante. En outre, nous avons également montré que des cristallites d'hydroxyde de cadmium de même taille peuvent être totalement décomposés au bout de quelques heures alors que d'autres demeurent inchangés après une durée d'observation d'une dizaine de jours.

(*) Séance du 8 décembre 1971.

(1) J. C. Niepce, C. Watelle-Marion et D. Colson, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 632.
(2) J. C. Niepce et G. Watelle-Marion, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 683.
(3) J. F. Goodman, *Proc. Roy. Soc.*, 247, 1958, p. 346.
(4) M. Figlarz et F. Vincent, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 376.
(5) J. C. Niepce et G. Watelle-Marion, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).
(6) Pavljuchenko, Novoselova et Librant, *Vesci. Akad. Nauk U. S. S. R. Khim Nauk*, 1, 1969, p. 6 à 10.

Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, 21-Dijon, Côte-d'Or
et *Laboratoire de Recherches sur les Solides à organisation cristalline imparfaite, rue de la Ferollerie, 45-Orléans-La-Source, Loiret.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les moments électriques de quelques phospholes.*

Note (*) de MM. **Henri Lumbroso**, **Daniel Marcel Bertin** et **François Mathey**, présentée par M. Paul Laffitte.

Un examen des moments électriques des P-butylphospholane et P-phénylphospholane, des P-butylphosphole et diméthyl-3.4 P-butylphosphole, des méthyl-3 et diméthyl-3.4 P-phénylphospholes indique des moments mésomères, m(P—Ph) = 0,7 et m(P-butylphosphole) = 0,6 D, très inférieurs à ceux (2,14 et 3,03 D) des N-phénylpyrrolidine et N-butylpyrrole. Pour les phospholes une certaine conjugaison C($2p\pi$)-P($3d\pi$) se superpose à la conjugaison (plus forte) C($2p\pi$)-P($3p\pi$).

Contrairement au pyrrole, au N-méthylpyrrole ([1]) et au N-phényl-pyrrole ([2]) qui sont plans, le P-benzylphosphole et le diphényl-2.5 P-phényl-phosphole ont leur atome de phosphore pyramidal :

C(2)PC(6) = C(6)PC(5) = 106 ou 105°, C(2)PC(5) = 90°,7 ou (non indiqué) ([3]);

en revanche la triméthylamine et la triméthylphosphine sont toutes deux pyramidales, avec CNC = 110,9 ± 0,6° ([4]) et CPC = 98,7° ([5]). Tandis que l'inversion de l'azote (qui mesure l'écart entre les énergies de la molécule réelle et de l'état de transition plan) ne requiert que 7,46 kcal/mole pour la triméthylamine et 8 kcal/mole pour la N-méthylpyrrolidine, l'inversion du phosphore nécessite 35,6 kcal/mole pour la méthylpropylcyclohexyl-phosphine ([6]), 39 kcal/mole pour le méthyl-3-P-cyclohexylphospholane, et seulement 16 kcal/mole pour le méthyl-2 phényl-5 P-isopropylphosphole ([7]). L'état de transition plan d'un phosphole est donc situé à 20-23 kcal/mole moins haut que celui d'une phosphine aliphatique et, comme l'énergie de conjugaison ne serait abaissée que d'environ 30 % quand l'hétéroatome est sensiblement tétraédral, ceci est en faveur d'un caractère aromatique prononcé des phospholes, qu'indique également l'examen des spectres ultraviolets et de certaines propriétés chimiques comme la basicité, la vitesse de quaternarisation, la formation de complexes ([8]).

Afin de préciser la grandeur de la conjugaison dans le P-phénylphospholane et dans un P-alcoylphosphole nous avons déterminé en solution benzénique, à 25°C, les moments électriques des composés indiqués dans le tableau où, pour les besoins de l'analyse ou de la comparaison, ont été insérés les moments de diverses amines et phosphines aliphatiques et de quelques pyrroles.

1. Passant de la tributylphosphine au P-butylphospholane on note un écart vectoriel de moment, (0,41).**b** (**b**, vecteur unitaire dirigé suivant

la bissectrice de l'angle CPC du cycle, pris égal à 98,7°), voisin de celui, 0,45 D, constaté en allant de Bu_2NMe ($\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}(Bu_3N) + [\boldsymbol{\mu}(Me-N) - \boldsymbol{\mu}(Bu-N)].\mathbf{u}$) à la N-méthylpyrrolidine et des différences, 0,50; 0,45 et 0,47 D, enregistrées quand on passe des oxyde, sulfure et séléniure de méthyle aux tétrahydrofuranne, tétrahydrothiophène et tétrahydrosélénophène (9).

TABLEAU

Dérivé azoté	μ (a)	Dérivé phosphoré	μ (a)
Triméthylamine	0,86 (9)	Tributylphosphine	1,60 (11)
Triéthylamine	0,92 (9)	P-butylphospholane	1,93
Tributylamine	0,77 (9)	P-phénylphospholane	1,52
N-méthylpyrrolidine	1,10 (10)	P-butylphosphole (b)	1,23
N-phénylpyrrolidine	2,04 (10)	Diméthyl-3.4 P-butylphosphole (b)	2,00
N-méthylpyrrole	1,98	Méthyl-3 P-phénylphosphole (b)	1,39
N-éthylpyrrole	2,04	Diphényl-2.5 P-phénylphosphole	1,45 (c)
N-butylpyrrole	2,03	Diméthyl-3.4 P-phénylphosphole (b)	1,52
N-phénylpyrrole	1,32 (2)		

(a) Exprimés en unités debye (1 D = 10^{-18} C. G. S. *é. s.*), et pour $P_E + P_A = R_D$.
(b) Produits préparés par Mathey et Mme Mankowski-Favelier (12).
(c) Dans le *p*-xylène (13).

2. Les molécules de N-diméthylaniline et de N-phénylpyrrolidine ont des moment mésomères respectifs de 2,06 et 2,14 D, obtenus en comparant leurs moments à ceux de la triméthylamine ou de la N-méthylpyrrolidine et en tenant compte du moment (pris égal à — 0,38 D) dû à l'effet inductif I_π de l'azote dans le phényle (10).

Ignorant l'écart entre les angles CPC, qui serait assez petit [CPC = 98,7 et 103°, dans la triméthylphosphine (5) et la triphénylphosphine (14)], et en négligeant l'effet inductif du phosphore (qui a la même électronégativité que l'hydrogène auquel il se substitue) dans le phényle, la comparaison directe des moments du P-phénylphospholane et du P-butylphospholane suggère un moment mésomère *m*(P—Ph) de 0,7 D seulement (dirigé du phosphore vers le phényle). Des moments mésomères du même ordre de grandeur, 0,6 et 0,6 D, sont obtenus en rapprochant les moments [1,35 et 1,33 D (15)] des diéthyl- et dibutylphénylphosphines de celui de la tributylphosphine. Tandis que l'effet mésomère présent dans une amine aromatique $PhNR_2$ a pour conséquence d'inverser le signe de la projection suivant un des axes C—N (devenu l'axe Ph—N, quand on passe de R_3N à $PhNR_2$) du moment de la molécule, cet effet ne produit rien de tel pour une phosphine $PhPR_2$ comme le montre clairement la comparaison du couple, 1,61 et 1,08 D (10), de moments des N-diméthylaniline et NN'-tétraméthyl *p*-phénylènediamine et du couple, 1,35 et 2,58 D (15), de moments des phényldibutylphosphine et (*p*-diéthylaminophényl)-dibutylphosphine.

3. La comparaison du moment, 1,98 D, du N-méthylpyrrole et de son moment σ pris égal à

$$\mu\,(\text{N-pyrrolidinyle}) - \mu\,(\text{Me—N}) + 0{,}7\,\text{D} = 1{,}35 - 0{,}86 + 0{,}7 = 1{,}19\,\text{D},$$

où 0,7 D mesure le moment résultant de l'effet inductif I_π de l'azote dans les « doubles liaisons » du N-pyrryle, indique un moment mésomère de 3,2 D. De la même manière on évalue à 3,2 et 3,1 D les moments mésomères présents dans les molécules de N-éthyl et de N-butylpyrrole.

Tenant compte de la géométrie exacte d'un P-alcoylphosphole et de ce que le moment du diméthyl-3.4 P-butylphosphole est très supérieur (de 0,77 D) à celui du P-butylphosphole, on obtient un moment mésomère de 0,6 D seulement pour le P-butylphosphole en rapprochant son moment (1,23 D) de celui du P-butylphospholane. Si l'écart vectoriel, (1,0).**b**, entre les dipôles du diméthyl-3.4 P-butylphosphole et du P-butylphosphole est si grand, comparé à l'écart entre les moments, 0,82 et 0,54 D, des méthyl-3 thiophène et thiophène ou entre les moments (1,52 et 1,39 D) des diméthyl-3.4 et méthyl-3 P-phénylphospholes, c'est sans doute parce que, en passant du P-butylphosphole au diméthyl-3.4 P-butylphosphole, le moment mésomère du P-phosphyle subit une diminution (que l'on peut estimer à 0,4 D), comme le suggèrent par ailleurs les conclusions tirées d'un examen des spectres de résonance magnétique nucléaire et des vitesses de quaternarisation de ces deux phospholes ([12]).

4. Le N-phénylpyrrole possède deux moments mésomères, m^*(N-pyrryle) et m^*(N—Ph), qui, par suite de la compétition entre les effets mésomères propres à chacun des groupes facilitant la rotation du phényle [qui atteindrait 40° ([16])], peuvent différer de ceux présents dans les molécules de N-diméthylaniline et de pyrrole. Comme les énergies de conjugaison du pyrrole et de la N-diméthylaniline sont respectivement de 14 et 7,2 kcal/mole ([17]), on peut admettre m^*(N-pyrryle) = m(N-méthylpyrrole) et accepter, par suite, un moment mésomère m^*(N—Ph) réduit à 1,1 D.

Par contre on ne peut comprendre l'écart vectoriel entre les moments des diméthyl-3.4 P-phényl et diméthyl-3.4 P-butylphospholes et le fait que le moment du diméthyl-3.4 P-phénylphosphole est confondu avec celui du P-phénylphospholane que si l'on accepte pour les P-phénylphospholes examinés : m^*(P—Ph) égal à 0,7 D et m^*(P-phosphyle) au moins aussi grand que m(P-butylphosphole). Ce résultat, qui se dégage nettement de l'examen des moments dipolaires, est en accord avec celui indiqué par examen des spectres de résonance magnétique nucléaire des P-phénylphospholes ([12]).

En dépit de ce que, apparemment, les énergies de conjugaison du P-butylphosphole et du pyrrole sont du même ordre de grandeur, le moment

mésomère du P-butylphosphole est 4 ou 5 fois moindre que celui du N-butylpyrrole. Une conjugaison du type C($2p\pi$)-P($3d\pi$) se superposant à la conjugaison normale C($2p\pi$)-P($3d\pi$) qui serait plus forte, permet de lever cette contradiction. L'examen des spectres de résonance magnétique nucléaire suggère également la participation notable des orbitales $3d$ du phosphore à la structure électronique des phospholes [12].

(*) Séance du 8 décembre 1971.

(1) L. Nygaard, J. T. Nielsen, J, Kirchheiner, G. Maltesen, J. Rastrup-Andersen et G. O. Sörensen, *J. Mol. Structure*, 3, 1969, p. 491; L. V. Vilkov, P. A. Akishin et V. M. Presnyakova, *Zh. Strukt. Khim.*, 3, 1962, p. 5.

(2) H. Kofod, L. E. Sutton et J. Jackson, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 1467.

(3) Ph. Coggon, J. F. Engel, A. T. McPhail et L. D. Quin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 5779; W. P. Ozbirn, R. A. Jacobson et J. C. Clardy, *J. Chem. Soc.*, D, 1971, p. 1062.

(4) J. E. Wollrab et V. W. Laurie, *J. Chem. Phys.*, 51, 1969, p. 1580.

(5) Ph. S. Bryan et R. L. Kuczkowski, *J. Chem. Phys.*, 55, 1971, p. 3049.

(6) A. Rauk, L. C. Allen et K. Mislow, *Angew. Chem.* (Intern. Ed.), 9, 1970, p. 400.

(7) W. Egan, R. Tang, G. Zon et K. Mislow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 1442.

(8) L. D. Quin, J. G. Bryson et C. G. Moreland, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 3308.

(9) A. L. McClellan, *Tables of Experimental Dipole Moments*, W. H. Freeman and Co., San Francisco et Londres, 1963.

(10) Mme D. Mazet, W. D. Weringa et H. Lumbroso, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1537.

(11) J.-P. Fayet, M. Pradayrol et P. Mauret, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1033.

(12) F. Mathey et Mme R. Mankowski-Favelier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 4433; *J. Org. Magn. Resonance*, 3, 1971 (sous presse).

(13) D. G. Holah, A. N. Hughes et J. Kraft, cités par A. N. Hughes et Chit Srivanavit, *J. Heterocyclic Chem.*, 7, 1970, p. 1.

(14) J. J. Daly, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 3799.

(15) G. Klages et R. Langpape, *Z. Elektrochem.*, 63, 1959, p. 533.

(16) *Voir* V. Galasso et G. de Alti, *Tetrahedron*, 27, 1971, p. 2947.

(17) H. Grasshof, *Chem. Ber.*, 84, 1951, p. 916; R. K. MacKenzie et D. D. MacNicol, *J. Chem. Soc.*, D, 1970, p. 1299.

Académie de Paris,
Faculté des Sciences de Paris VI,
Laboratoire de Chimie générale,
11, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris*, 5e
et
Institut National
de Recherches chimiques appliquées,
91-*Vert-Le-Petit, Essonne.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de l'interaction vibration-rotation sur le profil des bandes d'absorption infrarouge des molécules diatomiques en solution.* Note (*) de MM. **Michel Perrot**, **Paul-Bernard Caloine** et **Jean Lascombe**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Le rapport des densités optiques I (ω)/I (— ω) aux pulsations + ω et — ω, la pulsation de vibration étant prise pour origine, est calculé en tenant compte du coefficient d'interaction vibration-rotation. La relation obtenue est vérifiée pour les bandes de vibration-rotation du chlorure d'hydrogène en solution dans l'hexafluorure de soufre liquide.

Le profil des bandes d'absorption infrarouge des molécules diatomiques en solution dans des solvants donnant de très faibles interactions moléculaires peut être interprété, en majeure partie, par une fluctuation des états orientationnels des molécules de soluté. La plupart des théories de ces profils spectraux décrivent, par soucis de simplification, les processus de rotation et de réorientation moléculaires en solution au moyen de la mécanique classique; elles prévoient ainsi des formes de bandes relativement proches des profils observés [(1), (2)]. Cependant, alors que les profils calculés dans ces conditions sont symétriques, les bandes observées présentent habituellement une dissymétrie marquée [(3), (4)]. Pour améliorer le résultat théorique, on tient compte d'une distribution de Boltzmann pour la population des niveaux; en prenant pour origine des pulsations la pulsation de vibration ω_v, on trouve que le rapport des densités optiques I (ω) et I (— ω) aux pulsations + ω et — ω, vérifie la relation (5) :

$$\frac{I(\omega)}{I(-\omega)} = \exp\left(\frac{\hbar\,\omega}{k\,T}\right).$$

Toutefois, cette relation ne tient pas compte d'une éventuelle influence de l'interaction existant entre les mouvements de vibration et de rotation. Dans ce travail, nous avons voulu étudier l'effet de cette interaction. Nous envisageons uniquement le cas dit de « modulation lente » où la durée de vie dans les différents états rotationnels est relativement grande (6). On sait que dans ces conditions, le spectre observé est alors voisin de l'enveloppe du spectre de vibration-rotation de l'état-gazeux.

Rappelons qu'à l'état gazeux, quand il y a interaction vibration-rotation, le spectre infrarouge d'une molécule diatomique est constitué d'un ensemble de raies P et R dont les intensités I et les pulsations ω peuvent être assez aisément calculées en tenant compte de l'interaction vibration-rotation (7).

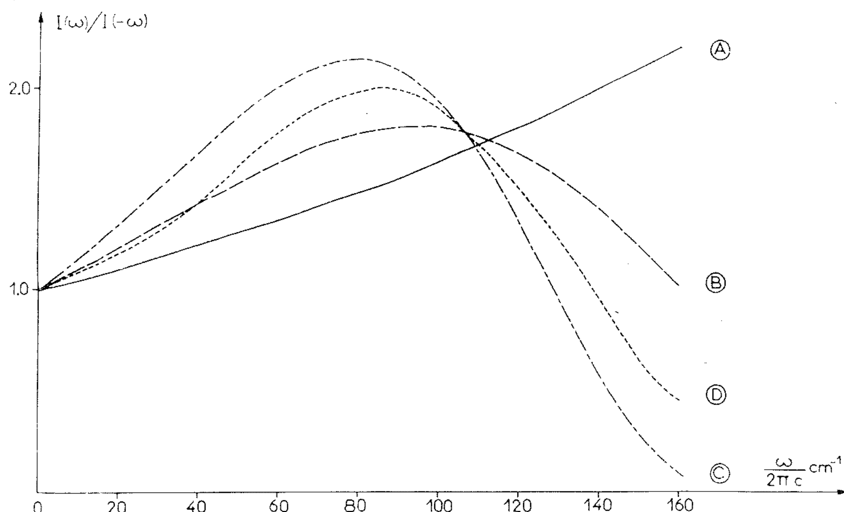


Fig. 1. — Évolution du rapport I (ω)/I (— ω) en fonction de la pulsation ω.

——— A : Résultat théorique pour la correction en exp ($\hbar\omega/k$ T).

— — — B : Résultat théorique pour la transition 0 → 1 en tenant compe du coefficient d'interaction vibration-rotation.

· — · — C : Résultat théorique pour la transition 0 → 2 en tenant compte du coefficient d'interaction vibration-rotation.

- - - - - D : Résultat expérimental pour la transition 0 → 2 de HCl en solution dans SF_6 liquide.

En solution, dans l'hypothèse de la modulation lente, on peut considérer le nombre quantique J de rotation comme une variable continue et faire le changement de variable de J en ω. Alors :

$$\mathrm{I}(\mathrm{J})\, d\mathrm{J} = \mathrm{I}(\mathrm{J})\frac{d\mathrm{J}}{d\omega}d\omega = \mathrm{I}(\omega)\, d\omega.$$

En posant $\omega_R = \omega$ et $\omega_P = -\omega$ et en développant les calculs, on aboutit à

$$\frac{\mathrm{I}(\omega)}{\mathrm{I}(-\omega)} = \frac{\left(1-\frac{\mathrm{F}}{2}-\sqrt{\Delta}\right)\sqrt{\Delta'}}{\left(\frac{\mathrm{F}}{2}-1+\sqrt{\Delta'}\right)\sqrt{\Delta}}\exp$$
$$\times\left\{\left(\frac{\hbar\omega}{k\mathrm{T}}\right)\left(\frac{2}{\mathrm{F}}-\frac{2\,\mathrm{B}_0}{\mathrm{F}^2\,\hbar\omega}(\sqrt{\Delta'}-\sqrt{\Delta})+\frac{2\,\mathrm{B}_0}{\mathrm{F}\,\hbar\omega}(\sqrt{\Delta'}-\sqrt{\Delta})\right)\right\},$$

$$\mathrm{X} = \frac{\alpha\, v\,\hbar\omega}{\mathrm{B}_0^2},\qquad \mathrm{F} = \frac{\alpha\, v}{\mathrm{B}_0},\qquad \Delta = 1-\mathrm{X}+\frac{\mathrm{F}^2}{4}-\mathrm{F},\qquad \Delta' = 1+\mathrm{X}+\frac{\mathrm{F}^2}{4}-\mathrm{F}.$$

B_0, constante rotationnelle dans l'état fondamental de vibration et α, constante d'interaction vibration-rotation, exprimées en unité d'énergie; v, nombre quantique de vibration.

Le rapport $I(\omega)/I(-\omega)$ a bien pour limite $\exp(\hbar\omega/kT)$ lorsque le coefficient d'interaction vibration-rotation α tend vers zéro.

Nous avons appliqué ce résultat au cas de la molécule HCl en utilisant les constantes de l'état gazeux $\alpha/hc = 0{,}30\ \text{cm}^{-1}$ et $B_0/hc = 10{,}44\ \text{cm}^{-1}$ (7). Les courbes caclulées, portées sur la figure 1 montrent bien que l'interaction vibration-rotation joue un rôle important dans le profil des bandes, rôle d'autant plus marqué que v est grand.

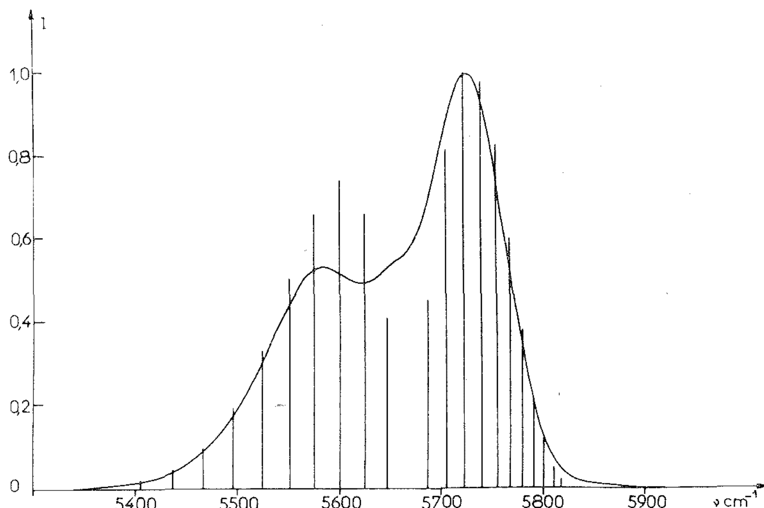


Fig. 2. — Profil spectral normalisé pour la transition $0 \rightarrow 2$ de HCl en solution dans SF_6 liquide (température : + 22°C; pression : ≈ 24 atm; concentration : ≈ 1 mole/l; largeur spectrale de la fente : 2 cm^{-1}).

Le spectre de HCl à l'état gazeux est symbolisé par les traits verticaux.

Ces courbes théoriques peuvent être comparées aux résultats expérimentaux que nous avons obtenus pour la transition $0 \rightarrow 2$ de HCl en solution dans SF_6 liquide (*fig.* 2). En effet, le profil observé, qui ne présente qu'une bande induite très faible en son centre, ressemble beaucoup à l'enveloppe du spectre de vibration-rotation à l'état gazeux et peut-être, en première approximation, interprété dans l'hypothèse de la modulation lente (4). On voit que la rapport $I(\omega)/I(-\omega)$ mesuré en prenant l'origine des pulsations au maximum de la bande induite (*fig.* 1) est très voisin. du rapport théorique calculé en tenant compte de l'interaction vibration-rotation. On obtiendrait un excellent accord en admettant qu'en solution dans SF_6 liquide, la constante d'interaction vibration-rotation est un peu plus faible qu'à l'état gazeux ($\alpha_{\text{solution}}/hc = 0{,}24\ \text{cm}^{-1}$). Signalons que le résultat expérimental obtenu pour la transition $0 \rightarrow 1$ montre également la forte influence de l'interaction vibration-rotation en solution, mais

la comparaison avec le résultat théorique est moins facile en raison d'un reste de structure fine ([4]). Une analyse plus approfondie de ces spectres sera donnée par ailleurs.

Dans de nombreux solvants, le spectre du chlorure d'hydrogène présente une bande induite relativement importante par rapport aux ailes ([3]), profil dont on ne peut pas rendre compte dans l'hypothèse de la modulation lente; en toute rigueur la relation proposée pour $I(\omega)/I(-\omega)$ ne s'applique plus. Toutefois, on peut supposer qu'elle rend encore compte du rapport des intensités des ailes. Les premièrs résultats que nous avons obtenus pour les solutions de HCl dans F.C. 75 (mélange d'isomères du perfluoro-n-propylpyranne) montrent qu'en effet le rapport $I(\omega)/I(-\omega)$ suit, pour les ailes, la relation proposée, mais qu'il faut faire intervenir un coefficient α nettement plus faible qu'à l'état gazeux.

L'ensemble de ces résultats montre bien l'insuffisance de la seule correction en $\exp(\hbar\omega/kT)$ pour rendre compte de la dissymétrie des bandes de vibration-rotation des molécules diatomiques en solution.

(*) Séance du 20 décembre 1971.

([1]) R. G. Gordon, *J. Chem. Phys.*, 43, 1965, p. 1307.
([2]) S. Bratos, J. Rios et Y. Guissani, *J. Chem. Phys.*, 52, 1970, p. 439.
([3]) M. Perrot, P. V. Huong et J. Lascombe, *J. Chim. Phys.*, 68, 1971, p. 614.
([4]) P. V. Huong, M. Couzi et M. Perrot, *Chem. Phys. Lett.*, 7, 1970, p. 189.
([5]) R. G. Gordon, *Adv. in Magnetic Resonance*, 3, 1968, p. 1.
([6]) H. Shimizu, *J. Chem. Phys.*, 43, 1965, p. 2453.
([7]) G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, I : *Spectra of diatomic molecules*, D. Van Nostrand, Princeton, 1950.

Laboratoire de Spectrométrie de Vibration,
associé au C. N. R. S.,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33-*Talence, Gironde.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Effets des traitements mécaniques sur la graphitation de quelques carbones durs (étude en microscopie et microdiffraction électroniques).* Note (*) de Mmes **Agnès Oberlin** et **Françoise Rousseaux**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Un carbone dur chauffé jusqu'à 3 000° reste turbostratique dans toute sa masse car les domaines élémentaires diffractants restent figés dans leur désordre. Si l'on améliore l'orientation mutuelle de ces domaines (fibres de carbone) ou si on les libère les uns des autres (charbon de saccharose broyé pendant une longue période) on constate une transformation notable au cours du traitement thermique. Dans les fibres de carbone on observe soit une augmentation du diamètre des domaines diffractants, soit un début de graphitation. Dans le charbon broyé puis chauffé à 2 500° il apparaît une quantité importante de phase très graphitée. Cette nouvelle phase ne peut être confondue avec les quelques pour-cent de graphite que contiennent habituellement les carbones durs traités jusqu'à 3 000°.

Nous désirons dans cette Note rappeler les causes qui empêchent un carbone dur de graphiter quand on le traite thermiquement jusqu'à 3 000° et montrer qu'il est possible en éliminant ces causes d'améliorer le degré d'organisation.

Dans un carbone dur les domaines diffractants sont petits et turbostratiques. Au cours d'un traitement thermique jusqu'à 3 000° ces domaines restent figés dans leur désordre initial. On ne décèle aucune trace de graphitation. Il semble donc qu'il existe des régions frontières rigides entre les domaines qui les empêchent de s'orienter favorablement. Si l'existence de ces régions frontières (où se trouvent localisées des liaisons fortes) est seule responsable de la non graphitation des carbones durs, on peut supposer qu'en libérant les domaines et en les orientant mutuellement on favorisera leur coalescence. C'est ce que nous nous proposons de vérifier.

Nous avons choisi d'étudier des *fibres de carbone dur étirées* (le traitement mécanique ayant pour effet d'orienter les plans carbonés dans la direction de la traction) puis un *coke de saccharose* 400° *broyé* pendant un temps très long (3 jours) qu'on a ensuite chauffé à 2 500° (le broyage systématique au mortier d'agate devant libérer les domaines les uns des autres). Chaque échantillon a été étudié par microscopie et diffraction électroniques et par diffraction des rayons X.

Les fibres provenant de rayonne non étirées nous ont servi de témoins. Quelle que soit la température de traitement, elles sont en tout point comparables à un carbone dur [(1) à (4)] ce qui signifie que les domaines diffractants sont des petits empilements turbostratiques ($L_a = 70$ Å, $L_c \leq 30$ Å) distribués au hasard dans la fibre. Lorsqu'on étire à haute température la fibre de rayonne (Thornel Wyd) les domaines s'orientent mutuellement puisque leurs axes $\vec{c}$ deviennent tous quasiment perpendiculaires à l'axe de la traction. Dans la plupart des fragments de fibre les domaines restent turbostratiques et petits [(5), (6)]. Néanmoins il

TABLEAU

Fibres :

Origine (*) : Rayonne	Non étirée	Traitée à 1 100° (VSC 30)	Traitée à 1 000°	(CCM 65)
			» 1 600°	(CCM 65)
			» 2 000°	(CCM 65)
			» 2 500°	(CCM 65)
			» 2 900°	(CCM 65)
	Étirée	Traitée à 2 800° (Thornel Wyd)		
Origine (*) : Polyacrylonitrile	Non étirée	Traitée à 1 100° n° 1 (Rigilor)		
		» 2 700° n° 2 (Rigilor)		
	Étirée	Traitée à 1 100° n° 3 (Rigilor)		
		» 2 700° n° 4 (Rigilor)		

(*) Les fibres type VSC 30, CCM 65 et P. A. N. nous ont été fournies par Mme G. Moutaud de la Société « Le Carbone Lorraine » qui a également effectué les traitements thermiques. M. R. Perret nous a donné l'échantillon de Thornel Wyd qui provient de l'« Union Carbide ».

apparaît des régions où la graphitation se produit. Cette phase très graphitée est en quantité très faible et ne peut donc être mise en évidence que par les techniques de microscopie électronique. Elle est différente des quelques pour-cent de phases graphitiques qui se produisent par extrusion dans tous les carbones durs chauffés au-dessus de 2 000° et que l'on retrouve également dans l'échantillon de Thornel.

Un phénomène analogue se produit dans les *fibres provenant de polyacrylonitrile.* Celles-ci ont aussi une orientation préférentielle marquée, que la fibre soit étirée ou non. Après chauffage à haute température on trouve encore d'une part une petite quantité de particules qui ont totalement graphité comme dans le Thornel, d'autre part des fragments plus nombreux qui présentent un début de graphitation. Ce phénomène est marqué par l'apparition de la modulation de la bande (11) à l'emplacement de la réflexion (11.2). Les images prises en fond noir en n'utilisant qu'une portion du faisceau diffracté (11.0) ont permis d'évaluer le diamètre de ces régions : on trouve ainsi des valeurs de l'ordre de 1000 à 4 000 Å. Néanmoins il reste encore une grande quantité de phase turbostratique. Dans de telles particules il est fréquent de mesurer des *largeurs* de domaines turbostratiques atteignant 500 à 1000 Å (la longueur est toujours supérieure à 1000 Å). Ceci prouve donc qu'il y a eu coalescence des couches carbonées entre elles uniquement suivant leur plan.

Les fibres provenant de polyacrylonitrile ne contiennent pas les phases graphitiques propres aux carbones durs chauffés.

En résumé : bien que le degré de graphitation statistique de ces fibres, décelable aux rayons X, n'ait pas augmenté, il y a eu localement :

— soit graphitation complète;

— soit début de graphitation;

— soit coalescence des couches carbonées suivant leur plan.

L'amélioration de l'orientation mutuelle des domaines étant la propriété essentielle commune à toutes ces fibres, nous pensons qu'elle est responsable des transformations observées.

Carbone broyé. — Nous avons alors cherché à modifier un carbone dur uniquement par des effets mécaniques. Nous avons choisi de broyer pendant trois jours un échantillon de saccharose traité à 400°. Après broyage, nous l'avons chauffé à 2 500° pendant 1 h.

Les diagrammes de rayons X montrent immédiatement que l'échantillon est inhomogène : à côté d'une phase turbostratique analogue au coke de saccharose 2 500° non broyé, il s'est formé une *quantité notable* de graphite riche en fautes d'empilements. En utilisant l'anatase comme étalon interne, on a trouvé $d_{00.4} = 1,677 \pm 0,002$ Å.

Le microscope électronique confirme ce résultat et montre comment cette phase s'est élaborée aux dépens du carbone d'origine. En faciès l'échantillon apparaît totalement transformé par rapport au coke témoin 2 500° non broyé.

La phase turbostratique déjà décelée sur les diagrammes de rayons X semble très poreuse. Les pores ne sont plus des fissures sinueuses comme dans le carbone d'origine, ils ont maintenant une forme isométrique et des dimensions beaucoup plus grandes. Autrement dit, les domaines élémentaires se trouvent répartis à la surface de sphères plus ou moins déformées de sorte que la particule de phase turbostratique est comparable à une mousse de savon.

Cette nouvelle distribution des domaines est nettement plus favorable à une graphitation éventuelle. Ceci explique donc que l'on trouve également beaucoup de particules fortement graphitées. Celles-ci sont constituées de grandes sphérules creuses plus ou moins aplaties. Ces sphérules se forment par élimination des parois entre les pores isométriques décrits plus haut.

Le carbone broyé et chauffé ne contient pas les quelques pour-cent de phases graphitiques des carbones durs.

Conclusion. — Nous avons montré dans les travaux précédents que si les carbones durs ne graphitent pas au cours d'un traitement thermique c'est parce que les domaines élémentaires restent figés dans leur désordre. Ceci empêche donc leur coalescence à la fois en épaisseur et en diamètre.

Dans le présent travail nous avons montré que dès qu'il y a une amélioration dans l'orientation mutuelle des domaines, le degré d'organisation du carbone augmente au cours du traitement thermique. Ainsi dans le cas des fibres, les plans des couches carbonées étant tous pratiquement parallèles à l'axe de fibre, la coalescence peut se faire sans contrainte entre couches voisines et le diamètre du domaine élémentaire augmente donc. Par contre la croissance en épaisseur est empêchée par l'existence

de pores plans : ceci explique qu'il y ait peu de graphite tridimensionnel formé. Dans le cas du saccharose 400° broyé puis chauffé à 2 500°, le broyage fragilise les liaisons de bord entre les domaines. Ainsi au cours des progrès de la carbonisation le départ progressif des gaz crée des bulles de forme isométrique dans la masse solide.

Ceci entraîne une nouvelle répartition des domaines élémentaires (décrite plus haut). Cette nouvelle orientation est nettement plus favorable à la coalescence en diamètre et en épaisseur et c'est pourquoi l'on obtient par élimination progressive des parois de grandes sphérules creuses graphitées.

(*) Séance du 20 décembre 1971.

(1) R. E. Franklin, *Proc. Roy. Soc.*, 209, 1951, p. 196.
(2) C. Schiller, J. Mering et M. Oberlin, *J. Appl. Cryst.*, 1, 1969, p. 282.
(3) A. Oberlin et F. Rousseaux, *J. Appl. Cryst.*, 1, 1968, p. 218.
(4) A. Oberlin et F. Rousseaux, *J. Appl. Cryst.*, 3, 1970, p. 105.
(5) A. Fourdeux, R. Perret et W. O. Ruland, Technical Report Union Carbide, Réf. 61/70, 1970.
(6) R. Perret et W. O. Ruland, *J. Appl. Cryst.*, 2, 1969, p. 209.

Laboratoires Marcel Mathieu,
Faculté des Sciences,
45-Orléans-La Source,
Loiret.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Composés résiduels de pyrocarbone et de brome : « hystérèse » du diamagnetisme et de la résistivité par rapport à la température.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Rouillon** et **André Marchand**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Lorsqu'un composé résiduel carbone-brome est porté à haute température (plus de 200°C) puis refroidi, on observe des phénomènes d'hystérèse affectant la dilatation thermique [(1), (2), (3)], l'espacement des couches graphitiques (4) et la résistivité électrique (5). Nous exposons dans la présente Note de nouveaux résultats expérimentaux concernant l'anisotropie magnétique et la résistivité.

A. Anisotropie diamagnétique. — Lors d'une publication préliminaire (6) concernant l'anisotropie magnétique $\Delta\chi = \chi_{\perp} - \chi_{\parallel}$ d'un composé résiduel pyrocarbone-brome ($\chi_{\perp}$ et $\chi_{\parallel}$ sont les susceptibilités mesurées perpendiculairement et parallèlement au plan de dépôt des pyrocarbones), nous avons montré que la variation thermique de $\Delta\chi$ n'est pas la même à température croissante et à température décroissante, de sorte que la courbe $\Delta\chi = f(T)$ présente un « cycle d'hystérèse ».

Nous avons poursuivi ce travail en étudiant la variation de ce « cycle » en fonction du taux de brome résiduel. Pour ce faire, un échantillon de pyrocarbone « Carbone-Lorraine » déposé à 2100°C, dans lequel une quantité de brome ($C_{8,6}Br$) proche du maximum avait été préalablement insérée, a subi une série de traitements de désorption sous vide à des températures θ croissantes de 700 à 1100°C. Ces traitements ont permis d'abaisser progressivement de 19,1 à 11,4 % la proportion pondérale de brome (rapportée à la masse de carbone initial) de ce composé résiduel. Après chaque traitement à la température θ, l'anisotropie magnétique était mesurée à température croissante puis à température décroissante, entre 77°K et T_m ($T_m < \theta$). La figure 1 représente quelques uns des cycles ABCDEF obtenus (entre 300 et 900°K) : on voit que la valeur de $|\Delta\chi|$ à la fin du cycle (point F) est toujours un peu supérieure à celle du début (point A), de sorte que deux cycles successifs ne sont pas exactement superposables. La pesée de l'échantillon montre en effet qu'un peu de brome est éliminé à chaque cycle (les teneurs pondérales en brome sont indiquées sur la figure). Cependant cette élimination de brome n'est pas responsable de l'existence du cycle. Si en effet, après avoir complété un cycle (point F) on élève de nouveau la température, la branche de courbe à température croissante (FEG en trait interrompu sur la figure) est différente de la branche (DEF) qui l'a juste précédée : or, aucune perte de brome ne se produit entre F et G. On a en outre pu vérifier, par des expériences menées avec de plus faibles valeurs de T_m, que des cycles successifs parfaitement identiques peuvent être obtenus sans perte de brome.

Le rôle d'accepteur d'électrons joué par le brome dans ces composés est bien connu : c'est à cause de ce « dopage » du au brome (qui abaisse le niveau de Fermi du carbone et augmente la masse effective des porteurs de charges libres) que l'anisotropie diamagnétique des pyrocarbones bromés est bien plus faible que celle des pyrocarbones purs.

Il est donc intéressant de confronter les résultats présentés ci-dessus avec ceux obtenus par dopage de ces mêmes pyrocarbones avec un autre

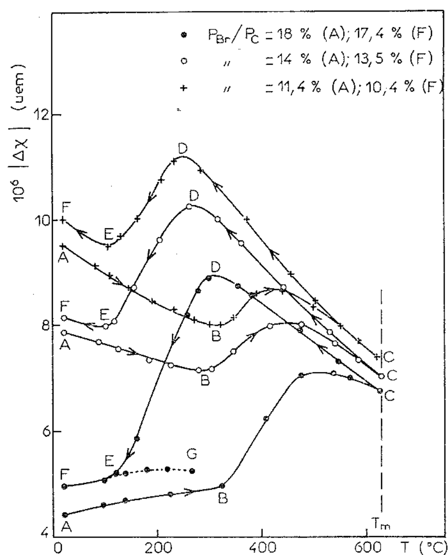


Fig. 1

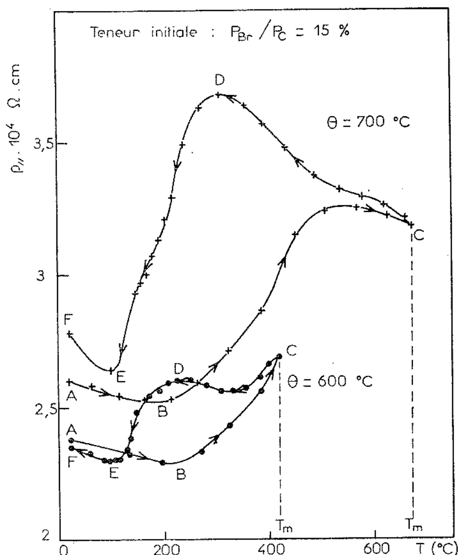


Fig 3

accepteur d'électrons, le bore ([7]). Nous avons représenté sur la figure 2 d'une part les courbes $\Delta\chi = f(T)$ des pyrocarbones borés (le taux de bore est indiqué à côté de chaque courbe), d'autre part deux des cycles de la figure 1. Le bore joue son rôle d'accepteur d'électron en se substituant au carbone dans le réseau graphitique : sauf à très basse température le nombre de trous ainsi créés dans la bande de valence du graphite est constant et indépendant de la température. A chaque taux de bore correspond donc un « dopage » constant. La figure 2 montre clairement par conséquent que les branches AB et DE des cycles correspondent à un dopage croissant (dans le sens de parcours du cycle), que les branches BC et EF correspondent à un dopage décroissant, et que la branche CD correspond à un dopage à peu près constant.

B. Résistivité électrique. — Nous avons mesuré (parallèlement au plan de dépôt) la résistivité d'un certain nombre de nos composés résiduels, en fonction de la température, et nous avons là aussi observé des « cycles d'hystérèse ».

Nos résultats dans ce domaine diffèrent un peu de ceux précédemment publiés ([5]). Ces derniers en effet concernent des composés résiduels d'un graphite artificiel polycristallin, où la désorientation des cristallites et les résistances de contact entre grains jouent donc un rôle important.

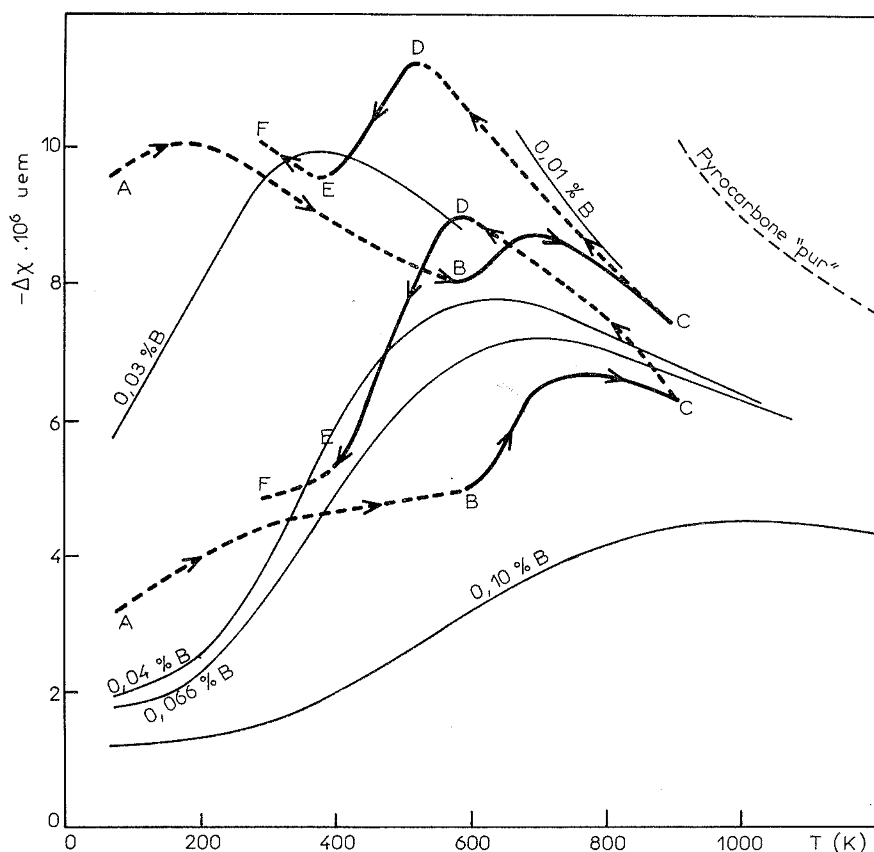


Fig. 2

Nos échantillons sont au contraire des solides compacts où les axes c des cristallites ont une orientation préférentielle normale au plan de dépôt : par suite les valeurs que nous donnons sont bien plus proches de la résistivité vraie ρ_a le long des couches graphitiques.

La figure 3 présente les cycles obtenus pour deux taux de brome. La confrontation des figures 2 et 3 montre clairement que la croissance du dopage provoque une diminution de la résistivité, et inversement. C'est un résultat attendu puisque l'augmentation du dopage signifie l'accroissement du nombre de porteurs de charges (trous de la bande de valence).

C. Conclusion. — Contrairement au bore, (8) le brome joue donc dans le carbone le rôle d'un accepteur d'électrons inhabituel, capturant des électrons puis les restituant quand la température s'élève, les reprenant ensuite (mais avec une hystérèse considérable) à plus basse température, et les relâchant enfin dans la dernière partie du cycle. Les auteurs antérieurs ont attribué l'hystérèse aux tensions internes crées dans le solide par une « vaporisation » du brome [(2), (3)]. Les variations alternées du dopage doivent par contre être liées aux migrations du brome mises en évidence par les rayons X (4). Nous proposerons dans une autre Note un modèle cohérent qui semble rendre compte de l'ensemble des phénomènes observés.

(*) Séance du 20 décembre 1971.

(1) J. E. Brocklehurst, *Nature*, 194, 1962, p. 247.

(2) W. H. Martin et J. E. Brocklehurst, *Carbon*, 1, 1964, p. 133.

(3) K. Aoki, T. Hirai et S. Yajima, *J. Mat. Sc.*, 6, 1971, p. 140.

(4) Y. Takahashi, K. Miyauchi et T. Mukaibo, *Tanso*, 60, 1970, p. 8.

(5) K. Miyauchi, Y. Takahashi et T. Mukaibo, *Carbon*, 1971 (sous presse).

(6) A. Marchand, J.-C. Rouillon et F. Courtois d'Arcollières, *10th Carbon Conference*, Communication 203, Lehigh University, 1971.

(7) A. Marchand et E. Dupart, *Carbon*, 5, 1967, p. 453; A. Marchand et M. F. Castang-Coutou, *Ibid.*, 9, 1971, p. 593.

(8) L'efficacité du bore comme accepteur d'électron peut, il est vrai, varier aussi quelque peu. Mais ces variations ne s'observent qu'après de longs traitements (3 h au moins) à température très élevée (plus de 2 000°C) (P. Delhaes et A. Marchand, *Carbon*, 3, 1965, p. 125).

*Centre National
de la Recherche Scientifique,
Centre de Recherche
Paul Pascal,
Domaine Universitaire,
33-Talence,
Gironde.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Modes d'activation de la réaction anodique de l'hydrogène sur électrode de palladium hydrogéné.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Chevillot**, Mme **Charlotte Hinnen**, MM. **Claude Koehler** et **Alain Rousseau**, présentée par M. Georges Champetier.

On montre que la réaction anodique d'oxydation des deux formes superficielles de l'hydrogène observées à la surface du palladium, se déroule selon un processus « sans barrière d'activation » pour les faibles surtensions et dans des conditions de pH de la solution proches de la neutralité.

On a montré [(1), (2)], que la réaction anodique de l'hydrogène sur une électrode de palladium hydrogéné présentant le caractère biphasique $\alpha + \beta$, procède de l'oxydation d'une forme superficielle de l'hydrogène moins fortement liée que celle rencontrée aux plus faibles teneurs, oxydée à un potentiel plus anodique.

Aussi longtemps que coexistent ces deux phases, la réaction se déroule comme si la diffusion des atomes d'hydrogène au sein du réseau métallique n'intervenait pas, puisque l'on a θ et V_0 constants dans l'expression de la densité de courant anodique, qui peut s'écrire dans l'approximation d'une isotherme d'adsorption de Langmuir (3) :

$$i_a \sim \theta^{(1-\alpha)} (1-\theta)^{\alpha} (H^+)^{\alpha} e^{\frac{\alpha F (V - V_0)}{RT}}.$$

Le recouvrement θ de l'électrode en hydrogène électroactif représente l'activité de l'hydrogène mis en jeu dans la réaction anodique, constante sur le palier biphasique $\alpha + \beta$, à distinguer de la teneur globale de l'électrode en hydrogène qui décroît continûment au fur et à mesure de la réaction.

V représente le potentiel appliqué, V_0 le potentiel d'équilibre de l'électrode PdH, α le coefficient de transfert défini sur la réaction anodique.

Les courbes expérimentales (*fig.* 1), présentent une première partie exponentielle commune. La coïncidence des courbes pour différentes teneurs et différentes vitesses de balayage traduit effectivement une loi de Tafel pure dans des conditions de régime stationnaire. La brusque diminution du courant correspond à la transition de phase $\alpha + \beta \rightarrow \alpha$ après laquelle V_0 cesse d'être constant et prend les valeurs positives rapidement croissantes avec la diminution de la teneur en hydrogène de l'électrode.

La représentation semi-logarithmique de la partie exponentielle de ces courbes fait apparaître deux valeurs différentes du coefficient de transfert α selon le domaine de surtension appliquée (*fig.* 2). Pour les plus faibles valeurs de celle-ci, on trouve pour $(\partial\eta/\partial \log i)$ des valeurs comprises entre 0,058 et 0,066 V par décade, auxquelles correspond une valeur $\alpha \simeq 1$. Au-delà d'une valeur déterminée de la surtension, $(\partial\eta/\partial \log i)$ prend des

valeurs voisines de 0,110 V par décade, auxquelles correspond la valeur habituelle $\alpha \simeq 0,5$.

Une telle variation du coefficient de transfert n'a pu être attribuée, ni à une valeur du nombre stœchiométrique différente de l'unité, ni à la succession de plusieurs réactions, ni à la diffusion des espèces réagissantes modifiant les conditions locales de pH. On a vérifié en outre qu'il ne pouvait

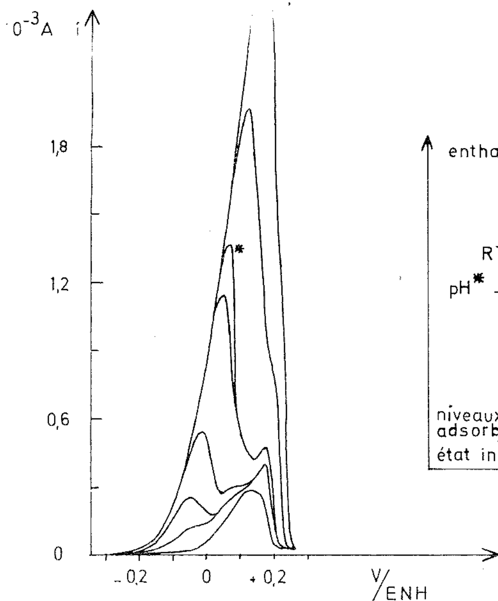


Fig. 1

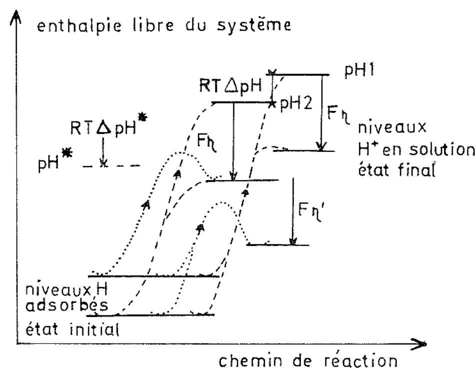


Fig. 3

Fig. 1. — Allure exponentielle des courbes d'oxydation pour différentes teneurs en hydrogène de l'alliage biphasique. Conditions expérimentales : électrode, noir de palladium sur support d'or; milieu K_2SO_4 M/10, pH $\sim$ 4,8; vitesses de balayage : $v \simeq 8,22$ mV.s^{-1}, $v^* \simeq 2,66$ mV.s^{-1}.

Fig. 3. — Influence de la surtension anodique η appliquée et du pH de la solution sur le mode d'activation du processus d'oxydation :

- - - -→- - - Sans barrière d'activation ($\alpha = 1$).

· · · →· · · normalement activé ($\alpha = 1/2$)

pH* : pH limite approximatif d'observation du processus sans barrière pour l'oxydation de la forme la moins liée.

s'agir d'un effet d'adsorption spécifique d'anions chlorure de la solution. On a constaté à ce sujet qu'il était nécessaire d'éviter toute trace d'ion Cl^- dans la solution et on a utilisé une électrode de référence au sulfate mercureux.

La valeur de la surtension de transition entre les deux domaines de valeurs du coefficient de transfert varie avec le pH et diminue d'environ 0,060 V lorsque le pH diminue d'une unité. En d'autres termes, le potentiel de transition reste constant. Un domaine de surtension pour lequel $\alpha \simeq 1$

reste observable aussi longtemps que le potentiel d'équilibre est plus cathodique que ce potentiel de transition. Le pH limite d'observation se situe à la valeur 3,1.

Ces résultats sont en accord avec l'analyse théorique des processus se déroulant « sans barrière » d'activation, développée par Levich, Krish-

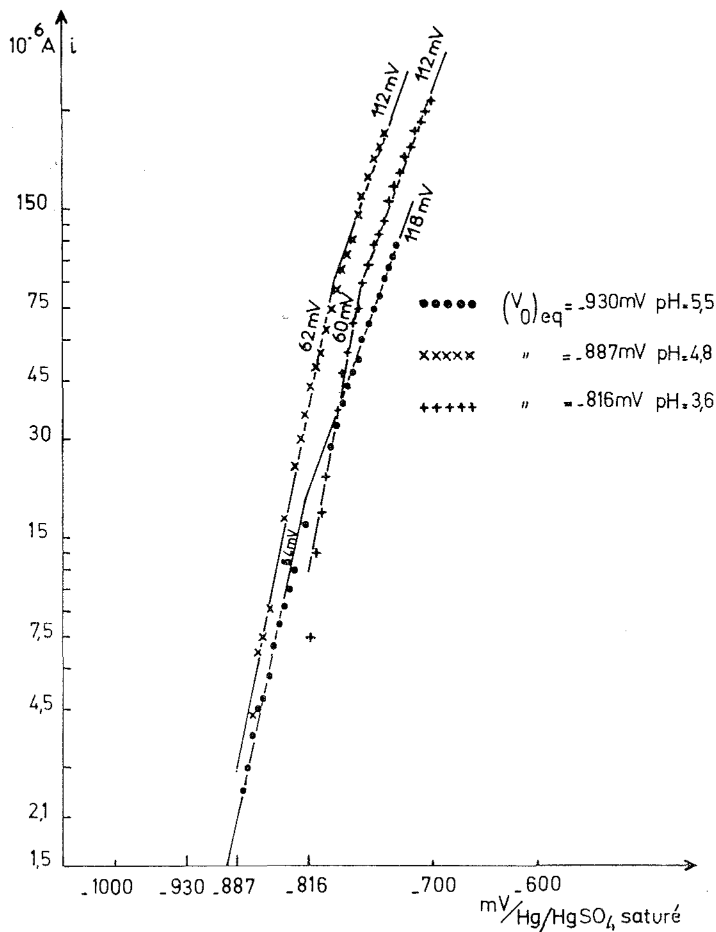


Fig. 2. — Représentation semi-logarithmique de la partie exponentielle des courbes d'oxydation pour trois pH de la solution.

talik et coll. [(4), (5)]. Lorsque l'enthalpie libre de l'état initial du système est très inférieure à celle de l'état final, le profil énergétique de la réaction ne présente pas d'état activé dont l'enthalpie libre serait plus élevée que celle de l'état final (*fig.* 3). L'enthalpie libre d'activation est alors égale à l'enthalpie libre de la réaction. Dans ces conditions le coefficient de transfert est égal à l'unité. De tels processus ne sont observables que dans

des conditions expérimentales affranchissant le système de la réaction inverse non activée [6].

Dans le cas étudié ici, pour des valeurs de pH convenables, l'état superficiel de l'hydrogène à la surface du métal de transition est suffisamment fortement lié pour donner au profil énergétique de la réaction d'oxydation la configuration du processus sans barrière. Les conditions d'irréversibilité dans laquelle se déroule la réaction pour des pH de la solution proches de la neutralité, ainsi que l'agitation, rendent négligeable la réaction inverse de réduction des molécules d'eau ou des protons produits de la réaction anodique. Les modifications du profil énergétique de la réaction, dues à la surtension anodique ou à l'acidification de la solution, et les conditions d'observation du processus sans barrière sont schématisées sur la figure 3.

Les difficultés expérimentales liées à la précision exigée des mesures de très faibles courants dans le domaine sans barrière, ont été résolues par l'utilisation d'un ensemble d'acquisition de données numériques.

On doit s'attendre *a fortiori* au même processus sans barrière lors de l'oxydation de la forme superficielle la plus fortement liée [1]. Sans avoir pu lui appliquer la même méthode d'investigation puisque cette forme se situe dans le domaine monophasique PdH α, on a pu vérifier expérimentalement la même succession des deux valeurs du coefficient de transfert en fonction de la surtension, à partir de l'analyse graphique du pic correspondant, en fonction de la vitesse de balayage [2].

Il est à remarquer que la réaction étudiée ici est symétrique de la réaction de réduction du proton sur électrode de mercure qui adsorbe mal l'hydrogène pour laquelle Krishtalik a vérifié expérimentalement l'existence d'un processus sans barrière [5].

(*) Séance du 20 décembre 1971.

(1) J. P. Chevillot, C. Hinnen, C. Koehler et A. Rousseau, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1597.

(2) C. Hinnen, *Thèse*, Paris, 1970.

(3) P. Delahay, *Double Layer and Electrode Kinetics*, Interscience Pub., New York, 1965, p. 260 et suiv.

(4) V. G. Levich, *Adv. Electrochem. Electrochem. Eng.*, 4, 1966, p. 249.

(5) L. I. Krishtalik, *Electrochim Acta*, 13, 1968, p. 1045.

(6) L. I. Krishtalik, *J. Electroanal. Chem.*, 21, 1969, p. 421.

Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,
1, place Aristide-Briand,
92-Bellevue, Hauts-de-Seine.

ÉLECTROCHIMIE. — *Méthode d'étalonnage d'une pile à électrode en verre pour l'exploitation statistique des titrages.* Note (*) de MM. **Claude Rossi** et **Serge Combet**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étalonnage d'une électrode en verre peut se réaliser à partir d'une série de solutions tampons ([1]). La non idéalité de cette électrode conduit ([2]) à une droite d'étalonnage d'équation $pH' = f(pH_{lu})$ de pente α différente de l'unité.

Pour des électrodes en verre à faible erreur de sodium, ce procédé habituel d'étalonnage nous a conduit à des valeurs de α égales ou légèrement inférieures à 1, avec comme élément de référence soit une électrode Ag | AgCl, soit une électrode au calomel du type Hg | Hg_2Cl_2 | KCl Satd | $NaNO_3$ Satd. Cependant la mesure du potentiel de chaque élément de la pile en contact avec une solution d'acide chlorhydrique 0,1 M par rapport à celui d'une électrode d'hydrogène placé dans la même solution, montre en particulier, que le potentiel normal de l'électrode en verre diminue d'environ 3 mV en 2 h à partir de l'immersion, avant d'atteindre une valeur stable ou d'amorcer une variation du même type en sens inverse. Parallèlement nous avons vérifié que ces variations n'étaient imputables ni à l'appareil de mesure, ni à la solution. La température interne de la cellule était fixée à 25 ± 0,01°C. Par ailleurs, le potentiel de l'électrode Ag | AgCl augmente très lentement dès l'immersion pour se stabiliser au bout de 20 mn en moyenne, après une variation inférieure au millivolt. Quant aux électrodes au calomel utilisées nous avons toujours observé une légère perturbation aléatoire des mesures due à la jonction liquide-liquide. Lorsque l'on veut utiliser l'électrode en verre pour l'étude d'un titrage dont la suite des opérations nécessite une durée de 1 h par exemple, les constatations précédentes montrent que la valeur de α obtenue par le procédé habituel ne convient pas pour la correction des pH_{lu} ([2]). On peut par contre évaluer la valeur utile α^* avec précision directement à partir d'un titrage d'acide fort par une base forte en milieu dilué à force ionique constante ([2]), en ne considérant plus α comme une grandeur déterminée au préalable mais comme un paramètre ajustable. L'équation (6) de ([2]) conduit à l'expression ci-après :

$$pH_{lu, j\,\mathrm{I}} = -\alpha^* \log\left(\frac{v_{e\,\mathrm{I}} - v_{j\,\mathrm{I}}}{v + v_{j\,\mathrm{I}}}\right) + D', \quad (1)$$

α^*, $v_{e\,\mathrm{I}}$ et D' étant des paramètres ajustables. L'intérêt de cette méthode consiste à remplacer les valeurs discrètes de pH' prises pour les tampons de Bates par la succession des mesures de pH' de la solution en cours de titrage. Ainsi, l'incertitude sur chaque point de l'étalonnage dépend uniquement de la variance interne des mesures.

TABLEAU

Ajustement Équation (1)

v_{jI} (exp.)	pH_{lujI}	v_{jI} (exp.) — v_{jI} (calc.)	pH_{lujI} (exp.) — pH_{lujI} (calc.)
0,2	3,204	—0,0000$_7$	—0,000$_6$
0,4	3,242	—0,0001$_6$	—0,001$_3$
0,6	3,285	—0,0000$_5$	—0,000$_4$
0,8	3,331	—0,0000$_7$	—0,000$_5$
1,0	3,383	+0,0000$_6$	+0,000$_4$
1,2	3,441	+0,0002$_0$	+0,001$_0$
1,4	3,506	+0,0001$_7$	+0,000$_8$
1,6	3,582	+0,0001$_9$	+0,000$_7$
1,8	3,673	+0,0002$_0$	+0,000$_6$
2,0	3,786	—0,0000$_5$	—0,000$_1$
2,2	3,938	—0,0001$_5$	—0,000$_2$
2,3	4,040	—0,0002$_4$	—0,000$_3$
2,4	4,170	—0,0005$_5$	—0,000$_6$
2,5	4,358	—0,0001$_0$	—0,000$_0$
2,6	4,694	+0,0013$_0$	+0,000$_4$
2,65	5,047	+0,0005$_0$	+0,000$_0$
2,675	5,470	+0,0002$_5$	+0,000$_0$
2,685	5,800	—0,0014$_3$	—0,000$_0$

Pile Ag/AgCl/Sol./Verre; $C_{Cl^-} = 0{,}1$ mole.l^{-1}; force ionique : I = 0,1 mole.l^{-1}. Température : 25 ± 0,01°C; V = 49,8011 ± 0,0001 ml; $m = 0{,}0206$ mole.l^{-1}; $v_{eI} = 2{,}6906$; $\sigma_{v_{eI}} = 3\,10^{-4}$; $\sigma_{exp} = 7\,10^{-4}$; $\sigma_{v_j} = 8\,10^{-4}$; $\sigma_{pH_{lu}} = 1.10^{-3}$; $\alpha^* = 1{,}0159$; $\sigma_{\alpha^*} = 1{,}4\,10^{-3}$; $pH_e = 1{,}196$ (HCl 0,1 M); D' = 1,8812; $\sigma_{D'} = 3\,10^{-4}$.

Cependant les solutions d'acide fort doivent être dépourvues de CO_2 dissous ([3]), car sa cinétique de transformation en H_2CO_3 ([4]) cause à partir de pH $\geq$ 3,5 une décroissance rapide des mesures de pH_{lu} de l'ordre de plusieurs centièmes d'unité (phénomène observable également avec une électrode d'hydrogène et un élément de référence Ag | AgCl). Ce phénomène est d'autant plus perceptible que les solutions d'acide et de base sont diluées. Un dispositif expérimental permet de réaliser l'ensemble des opérations de titrage et de préparation de toutes les solutions sous atmosphère inerte pratiquement exempte de CO_2. Dans le tableau ci-joint, nous avons consigné les résultats d'un titrage d'acide perchlorique par la soude en milieu dilué. Les mesures de pH_{lu} sont très stables jusqu'au voisinage immédiat du point d'équivalence, les phénomènes de diffusion de soude étant supprimés au moment des mesures. Pour tous les titrages réalisés avec une pile Ag | AgCl | solution | verre, nous obtenons le plus souvent $\alpha^* = 1{,}015 \pm 0{,}002$. Cette valeur est compatible avec les variations de l'électrode en verre déjà signalées. Ces résultats sont analogues à ceux des travaux de Mc Bryde ([5]), réalisés avec différents types d'électrode en verre et différents pH-mètres. Précisons que l'usage d'une électrode d'hydrogène à la place d'une électrode en verre ne convient pas pour un titrage

précis à cause de l'évaporation de la solution, facilitée par le bulle à bulle d'hydrogène, et des projections en cours de titrage de fines gouttelettes de solution.

Il est également indispensable de faire usage d'une soude aussi peu carbonatée que possible car dans le cas contraire, elle aurait un titre molaire efficace m_{eff} variable, représentant le nombre d'équivalents basiques mis en réaction par litre de solution en un point du titrage. Pour une soude non carbonatée, m_{eff} est constant en tout point du titrage alors qu'avec un mélange de soude (m mole.l^{-1}) et de carbonate dissodique (m' mole.l^{-1}), m_{eff} varie continûment de la valeur $m + 2\,m'$ à m du milieu très acide au milieu fortement alcalin. Dans ces conditions le paramètre D' de l'expression (1) ne peut être considéré comme constant, ce qui se traduit par une systématique des écarts dans l'ajustement. Considérant la partie avant le point d'équivalence d'un titrage I, ([2]) le volume versé $v_{j\text{I}}$ est donc entâché d'une erreur ε_j par rapport au volume qui aurait été nécessaire pour le même $\text{pH}'_{j\text{I}}$ si la base avait conservé le titre particulier $\text{M}_{\text{eff}} = m + 2\,m'$. On a la relation : $m_{\text{eff}\,j} = \text{M}_{\text{eff}}\,(1 - \varepsilon_j/v_{j\text{I}})$, dans laquelle ε_j varie avec $\text{pH}'_{j\text{I}}$, variation linéaire en première approximation valable pour une carbonatation très faible. Cette variation peut être déduite de l'étude du terme d'erreur de l'équation (7) de ([2]) pour plusieurs des écarts définis à ce propos, le terme a étant remplacé par $a + (\varepsilon_e - \varepsilon_j)$. La correction de carbonatation est théoriquement réalisable mais doit être évitée par une préparation très soignée de la solution titrante.

Le paramètre α rend compte non seulement de la pente de l'électrode en verre, mais aussi des perturbations expérimentales à caractère linéaire difficiles à évaluer *a priori*. Ce paramètre est donc une grandeur efficace caractéristique de chaque manipulation et de la pile de mesure, grandeur seule intéressante pour un calcul des $v_{j\text{I}}$ ([2]) à partir d'un titrage du type II ([2]).

(*) Séance du 20 décembre 1971.

([1]) R. G. Bates, *Détermination of PH Theory and Practice*, J. Willey, New-York, 1964.
([2]) S. Combet et C. Rossi, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 188.
([3]) J. T. Edsall et J. Wyman, *Biophysical Chemistry*, Académic Press., New-York, 1958.
([4]) M. J. Welch, J. F. Lifton et A. Seck, *J. Phys. Chem.*, 73, 1969, p. 3355.
([5]) W. A. E. Mc Bryde, *Analyst.*, London, 94, n° 1118, 1969, p. 337-346 (Eng.).

*Laboratoire de Physicochimie ionique
et macromoléculaire,
3 place Victor-Hugo, 13-Marseille, 3e,
Bouches-du-Rhône.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Dissolution non uniforme d'une anode de fer en milieu sulfurique, au cours de la transition entre état actif et état passif.* Note (*) de MM. **Claude Gabrielli, Michel Keddam, Jean-Claude Lestrade** et **Hisasi Takenouti**, présentée par M. Gaston Charlot.

On avait montré dans une Note précédente qu'il existe une transition continue et réversible entre l'état actif et l'état passif d'une anode de fer en milieu sulfurique 2 N. Le présent travail permet de mettre en évidence, dans cette zone de transition, une dissolution non uniforme, caractérisée par l'absence d'attaque sur une partie de l'électrode à disque tournant; la partie attaquée a la forme d'un anneau bien délimité dont les dimensions caractéristiques dépendent du courant et de la vitesse de rotation.

Dans une Note précédente (¹), nous avions montré que la courbe courant-tension d'une électrode de fer en milieu sulfurique 2 N était caractérisée par une transition continue et réversible entre état actif et état passif. Ce résultat avait été obtenu avec une électrode à disque tournant et

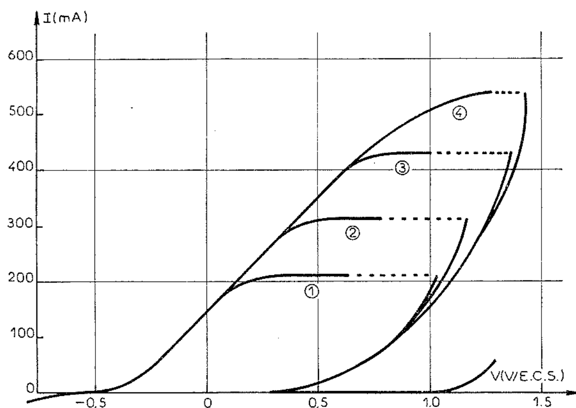


Fig. 1. — Courbes courant-tension d'une électrode de fer tournant à 750 t/mn (1), 1600 t/mn (2), 3 000 t/mn (3) et 4 500 t/mn (4) en milieu sulfurique. Conditions expérimentales : Anode : fer « Johnson-Matthey », section droite d'un cylindre de 5 mm de diamètre, enrobé dans une résine acrylique isolante. Électrolyte : acide sulfurique 2 N, qualité « Suprapur Merck », eau permutée. Atmosphère d'argon, qualité « Ultra pur, Air Liquide », température 25 ± 0,1°C. Potentiels repérés par rapport à une électrode de référence au calomel saturé (E. C. S.).

grâce à une régulation à impédance interne négative. Sur la figure 1 sont représentées diverses courbes courant-tension stationnaires, obtenues dans les mêmes conditions expérimentales que dans (¹), à différentes vitesses de rotation Ω. Le courant de palier varie comme $\Omega^{1/2}$, indiquant qu'il s'agit bien d'un palier de diffusion. Les parties de courbe tracées en pointillés correspondent à la valeur moyenne d'un courant qui présente des fluctuations d'amplitude non négligeable. Le but de la présente

Note est d'exposer des résultats expérimentaux concernant l'état de surface de l'électrode, tel qu'on l'observe dans la zone de transition entre état actif et état passif.

L'électrode est polarisée un certain temps dans des conditions déterminées, retirée de la solution et observée au microscope. L'attaque du métal est assez importante pour qu'on puisse tracer un profilogramme selon le diamètre du disque en utilisant le fait que la latitude de mise au point est relativement faible; il suffit de repérer la position de l'objectif pour obtenir la profondeur d'attaque et un micromètre permet

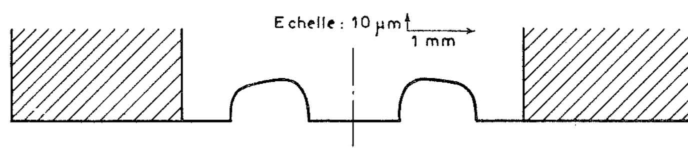


Fig. 2. — Profil d'attaque à 60 mA, 740 mV/E. C. S., 4 500 t/mn, pour une quantité d'électricité de 4 C. La partie hachurée représente la gaine isolante.

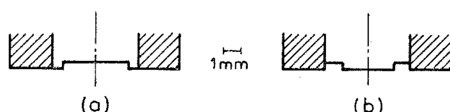


Fig. 3. — Schémas de profil d'attaque dans les cas limites (échelle de profondeur arbitraire) : (*a*) disque intérieur pour 250 mA, 1190 mV/E. C. S., 3 000 t/mn; (*b*) anneau extérieur pour 60 mA, 740 mV/E. C. S., 750 t/mn.

d'avoir les distances longitudinales. La figure 2 représente un profil caractéristique obtenu dans des conditions expérimentales précisées en légende. La présence d'une gaine isolante, inerte vis-à-vis de la solution, permet de constater que certaines parties de l'électrode ne sont pratiquement pas attaquées, alors qu'apparaît une dissolution de la surface sur une zone annulaire, avec des bords très abrupts permettant de définir un diamètre intérieur d_i et un diamètre extérieur d_e. On a, par ailleurs, contrôlé cette étude par l'observation directe d'une coupe de l'électrode suivant son axe.

Les dimensions caractéristiques de l'anneau, d_i et d_e, dépendent du courant dans la zone de transition, et de la vitesse de rotation Ω. Il arrive en particulier que le diamètre intérieur se réduise à zéro, la dissolution se faisant sur un disque de diamètre d_e (*fig.* 3 *a*) ou que le diamètre extérieur se confonde avec celui de l'électrode (anneau « extérieur », *fig.* 3 *b*).

Nous avons relevé systématiquement les dimensions caractéristiques des anneaux de dissolution dans la zone de transition, en fonction du courant, pour différentes vitesses de rotation. Un exemple de résultats

est donné sur la figure 4. A 750 t/mn, la dissolution se fait toujours selon un anneau extérieur (*fig.* 3 *b*). A 4 500 t/mn, quand le courant croît, on observe d'abord un anneau intérieur (*fig.* 2) puis le diamètre intérieur s'annule et l'attaque se fait selon un disque (*fig.* 3 *a*).

Cette étude montre donc que la passivation du fer en milieu sulfurique 2 N est caractérisée non seulement par une courbe courant-tension non univoque [1], mais encore par une dissolution non uniforme de la surface qui dépend des conditions de diffusion convective. Newman a montré [2], de manière théorique, en s'appuyant sur des hypothèses simples concernant le transport de matière et le transfert de charges,

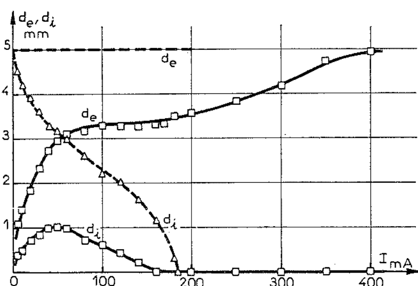


Fig. 4. — Diamètres extérieur (d_e) et intérieur (d_i) des anneaux de dissolution à 750 t/mn (pointillés, △) et 4 500 t/mn (traits pleins, □). En abscisse, courant dans la zone de transition entre états actif et passif. A 750 t/mn, d_e est égal au diamètre de l'électrode (5 mm).

qu'un couplage entre la diffusion et la répartition de champ électrique pouvait conduire à une répartition de courant non uniforme. Les hypothèses de cette théorie ne sont pas vérifiées pour les résultats présentés ici; elles conduisent d'ailleurs à des répartitions continues de courant, alors qu'on observe des discontinuités brutales. Néanmoins, il est vraisemblable que la répartition de courant que nous avons mise en évidence résulte d'un tel effet de couplage, l'interprétation quantitative étant à rechercher à l'aide d'un modèle mieux approprié que celui de Newman aux conditions expérimentales des observations.

(*) Séance du 20 décembre 1971.

(1) C. Gabrielli, M. Keddam et J. C. Lestrade, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1428.

(2) J. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, 113, 1966, p. 1235.

Physique des Liquides et Électrochimie,
Groupe de Recherche
du C. N. R. S.,
associé à l'Université de Paris VI,
11, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris*, 5e.

ÉLECTROCHIMIE. — *Polarisation d'électrodes soumises à une tension continue dans un liquide isolant humide.* Note (*) de MM. **Robert Guizonnier** et **Ariel Valdenegro**, transmise par M. Pierre Rouard.

Une différence de potentiel continue V, étant appliquée entre électrodes plongeant dans un liquide isolant humide, quand on supprime cette tension, on obtient, entre les électrodes, une tension résiduelle v ([1]). Il a été montré que cette tension est une conséquence de l'humidité que contiennent toujours les liquides, utilisés dans la pratique, et on a pu penser que v serait due, à la formation, sur les électrodes, de couches gazeuses provenant de l'électrolyse de l'eau ([2]).

L'expérience a déjà conduit aux courbes de variations de v en fonction de la tension appliquée V et des études récentes ont permis de construire les courbes ci-jointes de variations de v en fonction de la température θ.

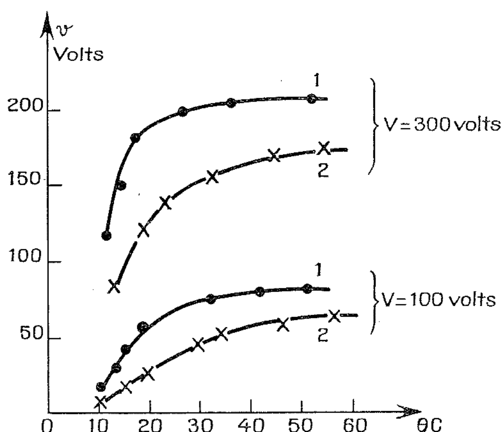
Il nous a paru intéressant d'essayer d'interpréter ces propriétés de v en utilisant les résultats concernant l'adsorption des gaz par les métaux.

Relation entre le courant I_0 et la tension résiduelle v. — La tension résiduelle v atteint de façon générale, sa valeur limite au bout de quelques secondes d'application de la tension appliquée V [([1]), ([2])]. On peut donc dire qu'elle est pratiquement fonction du courant initial i_0. Utilisons un raisonnement analogue à celui de Langmuir recherchant, dans le cas d'une couche monomoléculaire, le lien entre la masse de gaz adsorbée par un métal et la pression du gaz ([3]).

Considérons une portion de surface d'électrode égale par exemple à l'unité. Toute la surface n'est pas recouverte de gaz : constamment des molécules sont adsorbées, d'autres désorbées, un équilibre s'établissant à chaque instant entre la fixation des unes et le départ des autres. A l'instant que nous considérons, une partie de la surface unité, soit s_1, est recouverte de gaz, la surface restante $s_0 = s - s_1$ n'a pas de gaz. La probabilité de désorption est proportionnelle à s_1, soit, si b est un facteur de proportionnalité, bs_1. La probabilité d'adsorption est évidemment proportionnelle à s_0, mais aussi au nombre de rencontres de particules, amenées par le courant, avec la surface d'une électrode, soit à l'intensité I_0 du courant ([4]). Si a est un coefficient de proportionnalité, la quantité adsorbée aura donc pour expression $a\,I_0\,S_0$. Écrivons, puisqu'il y a équilibre à chaque instant, que la quantité désorbée égale la quantité adsorbée, ce qui donne

$$s_1 = \frac{a\,I_0}{a\,I_0 + b}.$$

Puisque nous n'envisageons qu'une couche monomoléculaire, la fraction s_1 de la surface unité, recouverte de gaz est proportionnelle à la quantité de gaz retenue à chaque instant sur toute une électrode. C'est cette quantité de gaz qui crée la tension résiduelle; on peut penser qu'elle



Variations de v en fonction de la température θ°C; V, tension appliquée.
Courbes 1 : Tétrachlorure de carbone;
Courbes 2 : Huile pour transformateurs.

est proportionnelle à cette dernière, d'où, K étant un facteur de proportionnalité :

(1) $$v = \frac{K I_0 a}{a I_0 + b}.$$

Conséquences de la relation (1). — *A température constante :* Si le champ appliqué n'est pas trop intense, quelques centaines de volts/cm^{-1}, le courant initial I_0 est proportionnel à la tension appliquée V, la relation (1) peut alors s'écrire :

$$v = \frac{K a' V}{a' V + b}$$

qui traduit bien la courbe expérimentale [1] montrant bien que si V croît, v tend vers une valeur limite.

La température varie : On sait [[5], [6]] qu'on peut écrire, dans un intervalle de température de 10 à 60°C :

(2) $$I_0 = A \exp\left(-\frac{Q_1}{RT}\right),$$

A dépend de l'échantillon utilisé, R constante des gaz parfaits, Q_1 vaut, dans le cas de liquides peu humides et de champs appliqués de l'ordre de quelques centaines de volts/cm^{-1}, 9,6 kcal, et si les liquides sont

humides et les champs appliqués de l'ordre de quelques dizaines de volts/cm^{-1}, 4,8 kcal, ces valeurs numériques ayant une signification en relation avec la présence de l'eau. Par ailleurs, on a pu montrer [3] que la quantité de gaz désorbée, fonction de la température, a pour expression

$$b'_{\text{exp}}\left(-\frac{Q_2}{RT}\right); \tag{3}$$

b', facteur de proportionnalité, Q_2 étant dans le cas de désorptions physiques de l'ordre de 1 à 5 kcal.

Portant les expressions (2) et (3) dans (1), on trouve, b'' étant un nouveau coefficient numérique :

$$v = \frac{K}{1 + b'' \exp\left(\frac{Q_1 - Q_2}{RT}\right)}.$$

Mais Q_2 est, en général, toujours plus faible que Q_1, l'exponentielle a donc un exposant positif, si la température diminue de 60 à 10°C l'exponentielle croît, alors v diminue. Ce qui correspond bien à la décroissance indiquée sur les courbes expérimentales jointes à cette Note. Pour retrouver avec exactitude la forme de cette décroissance, il faudrait connaître dans les cas envisagés, les valeurs numériques de b'' et les variations possibles de a, dont dépend b'' en fonction de la température.

(*) Séance du 8 décembre 1971.

(1) R. Guizonnier et P. Aguire, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 294.
(2) R. Guizonnier et P. Sahun, *Rev. gén. Électr.*, 76, n° 5, 1967, p. 806-809.
(3) Tout ce qui concerne l'adsorption des gaz par les métaux est extrait de G. Emschwiller, *Chimie physique*, t. II, p. 798-806.
(4) Pour Langmuir, dans son étude sur l'adsorption des gaz par les métaux sous différentes pressions, ce nombre de rencontres est proportionnel à la pression P.
(5) R. Guizonnier, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 670.
(6) R. Guizonnier, Mlle Hunault-Faure et J. Etchartaberry, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 807.

R. G. : *à Farges, 24-Montpon Ménesérol;*
A. V. :
Université du Chili, Département d'Électricité, B. P. 5037, *Santiago-du-Chili.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Observation par microscopie électronique en transmission de joints de grains dans des bicristaux orientés d'aluminium après fluage intergranulaire.* Note (*) de MM. **Patrick Lagarde**, **Michel Bisconi** et **Jacques Lévy**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'observation par microscopie électronique de joints de grains ayant flué n'a pas révélé la présence de défauts responsables du fluage dans des bicristaux orientés d'aluminium. Le faciès d'un joint est le même avant et après fluage sauf si celui-ci a migré pendant le fluage.

Des observations au microscope électronique ont conduit plusieurs auteurs à interpréter qualitativement le fluage intergranulaire par le mouvement de dislocations de joint de grains. Pour certains [(1), (2)], ces dislocations sont d'origine intracristalline et leur vecteur de Bürgers est celui d'un des réseaux adjacents. D'autres (3) pensent qu'il s'agit de dislocations particulières, dont le vecteur de Bürgers est contenu dans le plan de joint, qui naissent dans les joints eux-mêmes à partir de marches et de sources de type Franck et Read. Ces dislocations de joint de grains ont été observées dans des échantillons polycristallins, déformés souvent à température relativement basse, où le fluage intergranulaire n'est pas le phénomène prépondérant. Il nous a semblé souhaitable de faire des observations dans des conditions mieux définies : l'emploi de bicristaux orientés permet de comparer les images d'un joint de grains donné avant fluage et à différents stades du fluage, ce dernier étant, en première approximation, purement intergranulaire et mesuré avec précision [(4), (5)].

Les éprouvettes bicristallines sont soumises à un essai de fluage à température élevée (400-600°C) par cisaillement parallèle au plan de joint. Il s'agit de bicristaux d'aluminium de titre 99,99 %, de flexion, symétriques, dont l'axe commun $\langle 100 \rangle$ est parallèle à la force de cisaillement exercée. Après l'essai, l'éprouvette est refroidie jusqu'à la température ambiante sous charge nulle, puis démontée du dispositif d'essai. Dans ces conditions, nous n'avons pas noté d'influence de la vitesse de refroidissement sur le faciès du joint de grains au microscope électronique.

Par un découpage électrolytique approprié (6), une lame bicristalline d'épaisseur 0,1 mm environ, dont le plan fait un angle faible avec le joint, est prélevée dans l'éprouvette ayant flué. La lame est ensuite rendue transparente au faisceau électronique par amincissement électrolytique.

L'ensemble des observations a montré que les joints de forte désorientation présentent, après l'essai de fluage, soit le faciès de la figure 1, soit celui de la figure 2, indépendamment de l'angle de désorientation.

Le faciès de la figure 1 ne diffère pratiquement pas de celui du même joint n'ayant pas flué [(7), (8)] : dans les deux cas, le contraste est constitué par une série de fines franges régulières et par des lignes d'accident, réparties irrégulièrement, parallèles à des directions déterminées.

Les franges régulières sont parallèles à l'axe de flexion ⟨ 100 ⟩; leur interfrange a été relié [(7), (8)] à la composante de torsion du petit angle que font en fait les axes ⟨ 100 ⟩ des deux cristaux; elles ont été identifiées comme des dislocations-vis parallèles à l'axe de flexion. On constate qu'après fluage leur interfrange est sensiblement le même, ce qui montre que les relations d'orientation entre les deux grains n'ont pas changé au cours du fluage.

Les lignes d'accident, parallèles aux intersections du plan de joint avec les plans denses des deux cristaux, sont en majeure partie de type { 111 } et en faible proportion de type { 220 } et { 200 }. Pour les joints bruts de solidification, ces lignes ont été interprétées [(7), (8)] comme des défauts liés au refroidissement après solidification. La densité de ces lignes d'accident peut être très élevée pour des joints ayant flué, notamment dans des échantillons prélevés dans la partie du bicristal solidifiée en dernier lieu. Plusieurs observations ont permis de préciser une origine de ces lignes d'accident. Si sous l'effet du faisceau électronique une dislocation glisse dans l'un des cristaux et est absorbée par le joint de grains, elle y laisse une trace qui vient s'ajouter aux lignes d'accident déjà existantes. On comprend ainsi qu'une déformation plastique due au refroidissement lors de l'élaboration du bicristal puisse être à l'origine des lignes d'accident observées sur un joint brut de solidification.

Le second faciès que peut présenter un joint de grains après fluage est donné par la figure 2. Les lignes d'accident décrites plus haut y sont absentes; il ne reste plus que le système de franges parallèles à l'axe de flexion, remarquablement régulier, identique à celui du même joint n'ayant pas flué. Il n'existe aucune relation entre la densité de ces défauts et le fluage; ils ne participent donc certainement pas au fluage intergranulaire, d'autant que, en admettant qu'il s'agit de dislocations-vis, le fluage devrait être plus rapide pour un cisaillement parallèle à leur direction que pour un cisaillement perpendiculaire, alors que c'est le contraire qui se produit [(4), (5)].

Explication de la Planche.

Fig. 1. — Joint de flexion symétrique de 50° autour de ⟨ 100 ⟩. Micrographie en champ clair. Fluage : 1,5 μ en 10 s, à 520°C, sous 10 gf/mm².

Fig. 2. — Joint de flexion symétrique de 50° autour de ⟨ 100 ⟩. Micrographie en champ noir. Fluage : 7 μ en 1 mn, à 500°C, sous 15 gf/mm².

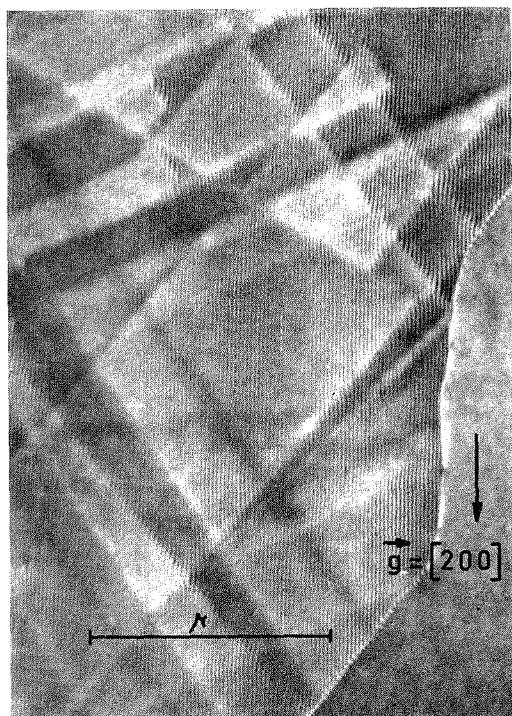


Fig 1

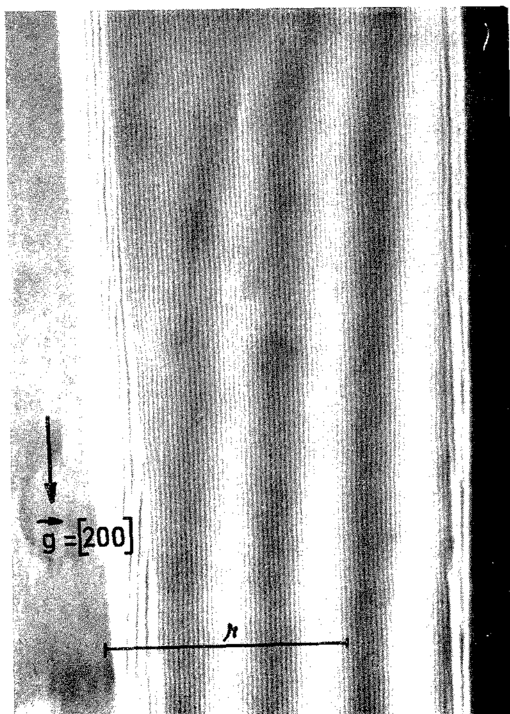


Fig 2

L'aspect d'un joint après fluage ne peut différer de celui du même joint n'ayant pas flué que par la densité des lignes d'accident. Ces défauts ne jouent sans doute pas un rôle important lors du fluage intergranulaire. En effet, nous avons maintes fois vérifié que, pour des conditions de fluage identiques et pour des éprouvettes ayant flué de la même manière, on obtient indifféremment l'un ou l'autre des faciès décrits ci-dessus et que pour des conditions de fluage très différentes on peut obtenir le même faciès. Toutefois on peut raisonnablement avancer que l'apparition de l'un ou l'autre de ces faciès est dû à la présence ou à l'absence de migration intergranulaire, celle-ci entraînant la disparition des lignes d'accident. En effet, les échantillons, où le joint contient après fluage ce type de défaut, présentent en surface une migration nulle ou très limitée, alors que les échantillons, où la migration en cours de fluage a été relativement importante en surface, ont un joint de grains exempt de ces lignes d'accident.

Des parois de dislocations peuvent se former au cours du fluage, à une distance relativement faible du joint (quelques dizaines de microns). Leur présence semble indépendante des conditions de fluage et du faciès du joint voisin. Toutefois on en a observé plus fréquemment dans des échantillons prélevés dans la partie du bicristal solidifiée en dernier lieu, initialement plus riche en sous-structures [(5), (7)].

L'examen par microscopie électronique de joints de grains ayant flué nous a montré que leur faciès n'est pas changé lors d'un fluage purement intergranulaire, sauf si le joint migre au cours de l'essai; il est alors exempt de lignes d'accident. La présente étude n'a pas permis de révéler des défauts participant de manière spécifique aux mécanismes de fluage intergranulaire : elle a montré qu'il y a lieu d'être circonspect dans l'interprétation des micrographies obtenues sur des joints ayant flué.

(*) Séance du 20 décembre 1971.

(1) Y. Ischida et M. Henderson-Brown, *Acta Met.*, 15, 1967, p. 857.
(2) T. L. Lin et D. Mc Lean, *Met. Sci. J.*, 2, 1968, p. 108.
(3) H. Gleiter, E. Hornbogen et G. Baro, *Acta Met.*, 16, 1968, p. 1053.
(4) M. Biscondi et C. Goux, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 65, 1968, p. 167.
(5) M. Biscondi, *Thèse*, Paris, 1971.
(6) J. Lévy et C. Goux, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 697.
(7) J. Lévy, *Thèse*, Paris, 1968.
(8) J. Lévy, *Phys. Stat. Sol.*, 31, 1969, p. 193.

École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne,
Département de Métallurgie,
158 bis, cours Fauriel,
42-Saint-Étienne, Loire.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de l'addition de faibles quantités de carbone dans le fer de haute pureté sur sa perméabilité à l'hydrogène cathodique.* Note (*) de M. **Jean-Louis Dillard** et Mme **Simone Talbot-Besnard**, présentée par M. Georges Chaudron.

La présence de carbone en solution ou précipité sous forme de carbure dans une matrice de fer pur n'entraîne pas de décohésions lors du chargement en hydrogène cathodique, cependant elle affecte la perméabilité et le coefficient apparent de diffusion.

L'étude de la diffusion de l'hydrogène cathodique dans le fer de très haute pureté [(1), (2)] a montré que ce métal ne présente pas de décohésions, « soufflures » ou fissures, dans un domaine de concentration en hydrogène compris entre 0 et 5 $cm^3/100$ g. Les fers de pureté inférieure, tel le fer Armco, subissent des décohésions pour des concentrations faibles généralement inférieures à 1 $cm^3/100$ g. Dadian (3) a montré que les décohésions peuvent prendre naissance dans les grains ou sur les joints au voisinage d'une inclusion ou d'un défaut de structure, et défini avec précision les orientations des plans de décohésions, pourtant, le phénomène lui-même n'a pu être relié à une orientation ou à un défaut spécifique.

Le carbone constituant une des impuretés métalloïdiques les plus importantes du fer, l'hypothèse d'une influence du carbone en solution ou précipité sur la recombinaison de l'hydrogène diffusible en hydrogène moléculaire a été envisagée. L'utilisation du fer de haute pureté et son dopage en carbone nous ont permis d'étudier cette influence en éliminant, de façon satisfaisante, les erreurs dues aux autres impuretés.

L'addition de carbone dans le fer pur a été réalisée sur des éprouvettes préalablement recristallisées afin d'éviter que la recristallisation et la carburation simultanées n'entraînent des variations de la taille du grain entre le fer de zone fondue et les différents alliages fer pur-carbone.

Les échantillons ont été chauffés à 800°C dans une atmosphère d'hydrogène et de méthane et refroidis dans le four; les teneurs en carbone obtenues sont situées entre 80 et 400.10^{-6}; le fer très pur laminé et recuit dont la teneur en carbone est de 12.10^{-6} sert de point de comparaison, les teneurs en azote et oxygène des différents échantillons sont constantes : $N = 13.10^{-6}$, $O = 25.10^{-6}$.

L'examen micrographique de ces alliages montre que pour les teneurs voisines de 80.10^{-6}, des précipités en forme d'aiguilles se forment dans la matrice de ferrite (*fig.* 1). Pour les teneurs supérieures à 130.10^{-6} environ, des grains de perlite apparaissent (*fig.* 2).

Des échantillons présentant respectivement des teneurs de 12.10^{-6} : (ZF), 80.10^{-6} : $(Fe\text{-}C)_{I}$, 180.10^{-6} : $(Fe\text{-}C)_{II}$, 350.10^{-6} : $(Fe\text{-}C)_{III}$ et 450.10^{-6} : $(Fe\text{-}C)_{IV}$

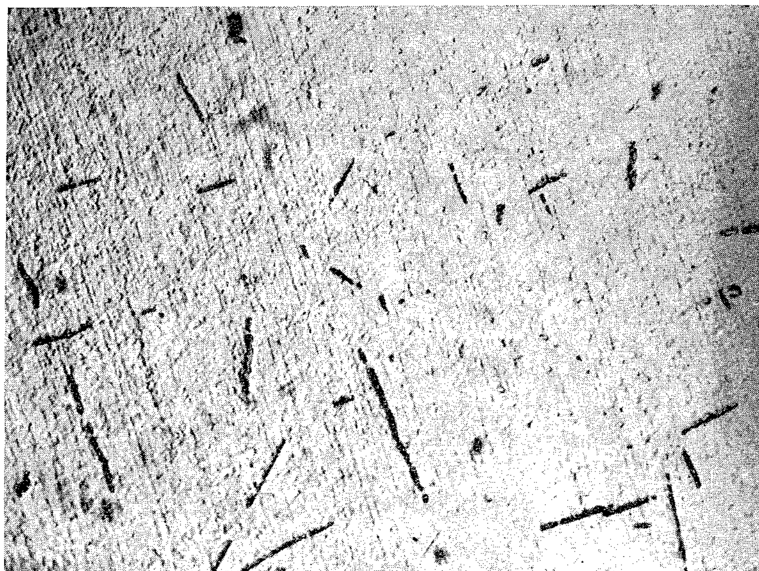


Fig. 1

Alliage $(Fe\text{-}C)_I$. Concentration en carbone : 80.10^{-6}. Aiguilles de carbure. (G × 500.)

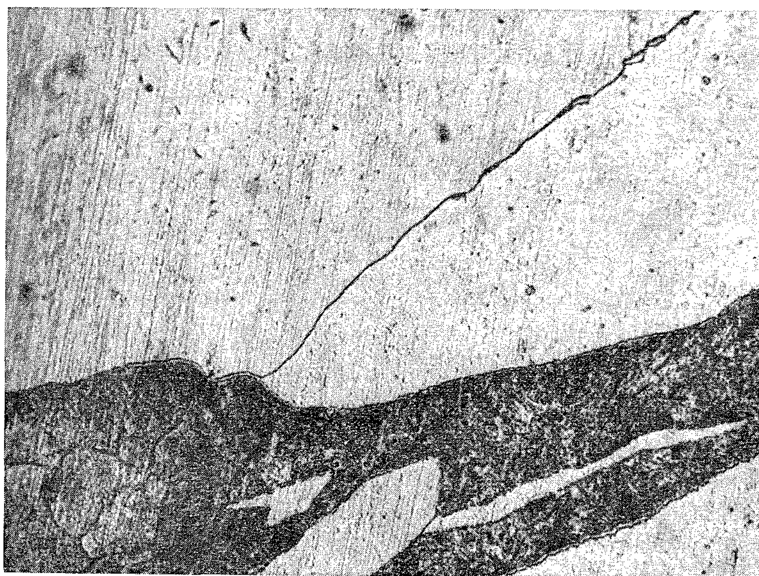
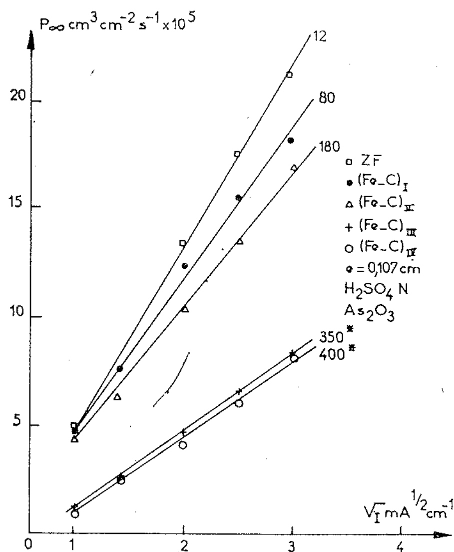


Fig. 2

Alliage $(Fe\text{-}C)_{III}$. Concentration en carbone : 350.10^{-6}. Apparition de perlite. (G × 500.)

ont été soumis à des expériences de perméation sous chargement cathodique dans une solution sulfurique (H_2SO_4) N + 5 mg.l^{-1} As_2O_3 sous des densités de courant variant de 2 à 9 mA.cm^{-2}.

Le flux d'hydrogène P à travers les membranes de fer carburé a été enregistré suivant une technique déjà exposée ([4]); l'étude des courbes $P_\infty = f(\sqrt{I})$ (*fig.* 3) donnant la variation des valeurs du flux stationnaire en fonction de la racine carrée de la densité de courant cathodique permet d'annoncer l'absence de décohésion dans le métal au cours des expériences ([4]); absence qui est confirmée par l'examen micrographique des échantillons en surface et en coupe.



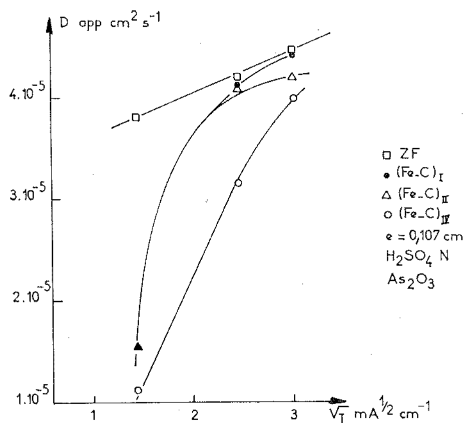


Fig. 3 Fig. 4

Fig. 3. — Variation de la perméabilité P_∞ en fonction de la racine carrée de la densité de courant cathodique. Les chiffres sur les courbes indiquent la concentration en carbone en 10^{-6} de l'échantillon étudié.

Fig. 4. — Variation du cœfficient apparent de diffusion en fonction de la racine carrée de la densité de courant.

Nous noterons d'après la figure 3 que la valeur du flux stationnaire pour une même densité de courant décroît lorsque la quantité de carbone introduite dans le métal augmente : la formation de perlite accentue cette décroissance. Cet effet déjà observé sur des métaux moins purs [([5]), ([6])] est dû aux modifications apportées au réseau par la présence du carbone, aux changements de solubilité et de coefficient réel dans les différentes phases, ainsi qu'aux interactions hydrogène-carbure.

Le coefficient apparent de diffusion D_{app} a été calculé et ses valeurs reportées à la figure 4. Il décroît lorsque la quantité de carbone introduite dans l'échantillon augmente, pour une même densité de courant. A quantité de carbone constante, il croît avec la densité de courant Cette variation dans le cas du fer de zone fondue a été expliquée précédemment et attribuée aux processus superficiels sur la face cathodique ([4]).

Dans le cas de l'introduction dans les échantillons de quantités croissantes de carbone, il apparaît des pièges de plus en plus nombreux dans le métal; ces pièges, actifs surtout dans le régime transitoire, provoquent une diminution du coefficient D_{app}, diminution d'autant plus grande que la quantité de carbone s'élève. L'action des pièges est plus forte lorsque la concentration en hydrogène diffusible est faible. Le coefficient (D_{app}) va donc croître avec la concentration en hydrogène diffusible, c'est-à-dire avec la densité de courant cathodique [(7), (8), (9)].

Cette étude a permis de montrer que dans les alliages fer pur-carbone de teneur inférieure ou égale à 400.10^{-6} de carbone, la sursaturation en hydrogène à la température ambiante ne provoque pas de germination ni de propagation de fissures en l'absence de toute contrainte extérieure. De tels phénomènes ne peuvent donc être reliés ni à la concentration ni à la forme du carbone précipité dans une matrice de fer pur (10).

(*) Séance du 20 décembre 1971.

(1) W. Raczynski et S. Talbot-Besnard, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1253.
(2) J. L. Dillard et S. Talbot-Besnard, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1173.
(3) M. Dadian et S. Talbot-Besnard, *Mém. scient. Rev. Métal.*, 63, 1966, p. 375.
(4) J. L. Dillard, *Mém. scient. Rev. Métal.*, 67, 1970, p. 767.
(5) P. Amiot, *Thèse*, Paris, 1957.
(6) J. F. Newman et L. L. Shreir, *J. Iron and Steed Inst.*, 207, 1969, p. 1369.
(7) E. W. Johnson et M. L. Hill, *Trans. Met. Soc. A. I. M. E.*, 218, 1960, p. 1164.
(8) A. Mc Nabb et P. K. Foster, *Trans. Met. Soc. A. I. M. E.*, 227, 1963, p. 618.
(9) R. A. Oriani, *Acta Met.*, 18, 1970, p. 149.
(10) I. M. Bernstein, *Materials Science and Engineering*, 6, 1970, p. 1.

Centre d'Études de Chimie métallurgique
du C. N. R. S.,
15, rue Georges-Urbain,
94-Vitry-sur-Seine,
Val-de-Marne.

MÉTALLURGIE PHYSIQUE. — *Sur l'élimination des défauts créés dans un zirconium de type Van Arkel, par écrouissage à* 78 K. Note (*) de M. **Pierre Vialaret** et Mme **Colette Dimitrov**, présentée par M. Georges Chaudron.

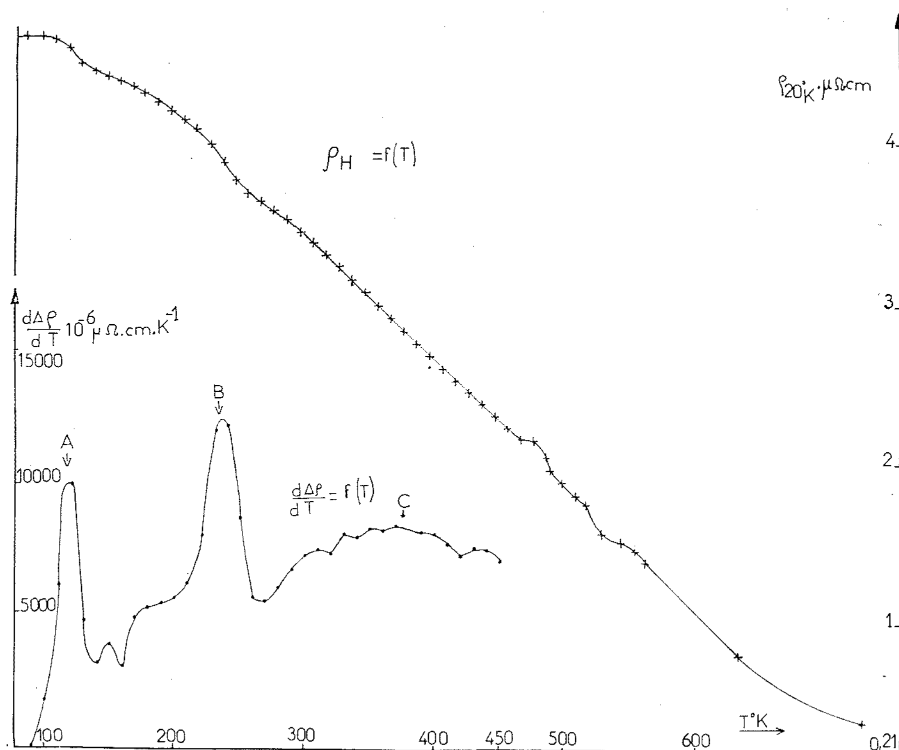
Nous montrons que la restauration de la résistivité électrique du zirconium, fortement déformé par laminage à 78 K, se produit en trois stades précédant la recristallisation. Les deux premiers, centrés respectivement vers 118 K (A) et 236 K (B) ont été attribués à l'élimination de défauts ponctuels. Le stade A présente une énergie d'activation constante E = 0,37 ± 0,06 eV; la structure du stade B est complexe. Le 3e stade (C) correspond à une diminution de la résistivité qui pourrait être attribuée à des phénomènes faisant intervenir des dislocations.

Dans les métaux hexagonaux, les études déjà effectuées sur les défauts ponctuels créés par irradiation ou par déformation à basse température sont relativement peu nombreuses. En particulier, peu de travaux ont été réalisés dans le zirconium, à cause de la difficulté de sa purification et de sa grande affinité chimique pour les métalloïdes. Notre travail a porté sur l'étude, par mesure de la résistivité électrique, de la restauration des défauts ponctuels créés par laminage du zirconium dans l'azote liquide.

Le métal que nous avons utilisé était un zirconium de type Van Arkel brut d'élaboration dont la concentration globale en impuretés métalliques (hafnium exclu) peut être estimée à 30.10^{-6} en poids; cette valeur a été obtenue d'après la température de recristallisation (295°C), déterminée par diffraction des rayons X [1]. Le rapport des résistivités électriques mesurées à 20,4 et 294 K : $\rho_{20,4\,K}/\rho_{294\,K}$ est de 60.10^{-4} à l'état recristallisé. Afin d'éviter une inhomogénéité de l'orientation et de la grosseur des grains dans les échantillons, ceux-ci ont été soumis aux traitements suivants : recuit de 1 h à 1100°C en phase β sous ultra-vide suivi d'un refroidissement rapide, laminage unidirectionnel de 40 % à la température ambiante et enfin, recuit de 2 h à 650°C sous ultra-vide. Les échantillons ainsi préparés présentent une texture caractérisée par une inclinaison du plan de base (0001) de 30 à 45° sur le plan de laminage et une direction $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ parallèle à la direction de laminage [2]. La déformation a été effectuée par laminage unidirectionnel dans l'azote liquide à un taux de réduction d'épaisseur : $(e_0 - e)/e_0 = 90\ \%$.

L'étude de la restauration isochrone a été effectuée sur des échantillons soumis à des recuits successifs de 30 mn à des températures croissantes. La figure montre la variation de la résistivité électrique du métal écroui en fonction de la température de recuit. On observe deux chutes rapides de la résistivité électrique entre 89 et 270 K, suivies d'une évolution continue qui s'étend jusqu'à 450 K. Au-delà, la résistivité électrique diminue

assez rapidement par suite de la recristallisation du métal. Celle-ci est également décelée par l'apparition d'une ponctuation sur les diagrammes de rayons X, à 568 ± 8 K. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux phénomènes qui précèdent la recristallisation. La courbe dérivée, déterminée à partir des résultats précédents, met en évidence



Courbe supérieure : variation de la résistivité électrique d'un échantillon de zirconium laminé à 78 K, en fonction de la température de recuit.
Courbe inférieure : représentation différentielle de la courbe précédente entre 80 et 450 K.

deux maximums importants et un plateau qui correspondent à des étapes de restauration que nous appelerons respectivement A, B et C. Le tableau suivant précise la position des stades dans l'échelle des températures, la température du maximum des pics observés sur la courbe dérivée et le pourcentage de résistivité éliminé au cours des étapes de restauration.

L'étude de la cinétique d'élimination des défauts au cours des stades A et B a été effectuée sur un échantillon provenant du même laminage et soumis à des recuits isothermes à 108,5 et 221 K. Nous avons essayé de représenter la restauration par une cinétique de type

$dC/dt = -k\,C^n \exp(-E/kT)$ (n, ordre de la réaction; C, concentration des défauts au temps t; k, constante; E, énergie d'activation; t, temps; T, température en K), en supposant que la concentration des défauts est

TABLEAU

Stades	Domaine de températures (K)	T_{max} (K)	$\Delta\rho$ (%)
A	89 à 140	118	5,8
B	140 à 260	236	18
C	270 à 450	–	32
Recristallisation	>450	–	44,2

proportionnelle à l'excès de résistivité $\Delta\rho$ mesuré à l'instant t; pour cela nous avons tracé les courbes

$$\log\left(\frac{\Delta\rho}{\Delta t}\right) = f[\log(\Delta\rho)].$$

Par ailleurs, la comparaison des courbes de recuits isochrones et isothermes a permis de déterminer, par la méthode de Meechan et Brinkman ([3]), les valeurs des énergies d'activation associées aux stades A et B. Nous avons obtenu les résultats suivants :

— le stade A est caractérisé sur la courbe dérivée par un pic relativement aigu; il présente une énergie d'activation constante égale à $0{,}37 \pm 0{,}06$ eV, mais les défauts ne s'éliminent pas suivant une cinétique simple (l'ordre trouvé, très élevé, est sans signification physique);

— le stade B semble être associé à un phénomène complexe : le pic qui lui correspond sur la courbe dérivée est précédé d'un épaulement situé vers 170 K; les valeurs de l'énergie d'activation varient de 0,49 à 0,90 eV pour des taux de restauration de ce stade compris entre 32 et 93 %; la cinétique fait apparaître deux processus distincts de restauration.

En conclusion, nous avons mis en évidence dans le zirconium de type Van Arkel fortement déformé à 78 K trois étapes de restauration : A, B et C précédant la recristallisation. Ces observations sont en accord avec celles de Renucci ([4]). Par contre, les stades A et B n'ont pas été identifiés par Swanson ([5]) sur des échantillons très faiblement déformés par traction à 4,2 K, mais les résultats sont difficilement comparables, étant donné les taux de déformation très différents. Par comparaison avec les études de recuit des défauts créés par irradiation aux électrons à 4,2 K [([6]), ([7])], il nous paraît raisonnable d'attribuer les stades A et B, situés au-dessous de la température ambiante, à l'élimination de défauts ponctuels. Il n'est pas possible de définir actuellement la nature de ces défauts, d'après les

valeurs des énergies d'activation que nous avons déterminées, car les données sur les énergies de migration des lacunes et des interstitiels sont mal connues dans le zirconium. Le stade C correspond à une diminution régulière de la résistivité en fonction de la température, ce qui suggère un spectre continu d'énergie d'activation. Il pourrait être attribué à des phénomènes faisant intervenir des réarrangements de dislocations ou l'élimination de boucles. Nous nous proposons de préciser le comportement du métal déformé aux très basses températures et de le comparer avec celui d'échantillons irradiés par les neutrons.

(*) Séance du 20 décembre 1971.

(1) L. Renucci, *Ann. Chim.*, 3, 1968, p. 425.
(2) J.-P. Langeron et M. Billion, *Revue Acta Technica Belgica Métallurgie*, 5, n° 7, 1965-1966, p. 259.
(3) C. J. Meechan et J. A. Brinkman, *Phys. Rev.*, 103, 1956, p. 1193.
(4) L. Renucci, Communication personnelle.
(5) M. L. Swanson, *Can. J. Phys.*, 44, 1966, p. 321.
(6) H. H. Neely, *Can. J. Phys.*, 46, 1968, p. 321.
(7) H. H. Neely, *Radiation Effects*, 3, 1970, p. 189.

Centre d'Études de Chimie métallurgique
du C. N. R. S.,
15, *rue Georges-Urbain*,
94-*Vitry-sur-Seine*,
Val-de-Marne.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polymérisation de méthyl-1 bicyclo-[n.1.0] alcanes à grand cycle.* Note (*) de MM. **Christian Pinazzi, Jean-Claude Brosse, Jean Brossas** et **Alain Pleurdeau**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude de la polymérisation de composés cyclopropaniques tels que les spiro-[2, n] alcanes [(1), (2)], les alkyldichlorocyclopropanes (3), les bicyclo-[n.1.0] alcanes (4) substitués ou non par des groupements gemdihalogénés, a permis de mettre en évidence, l'aptitude à la polymérisation du groupement cyclopropanique en présence d'amorceurs cationiques et de catalyseurs « Ziegler-Natta ». Il a paru intéressant de poursuivre ces études sur des composés bicycliques comportant un cyclopropane substitué, les méthyl-1 bicyclo-[n.1.0] alcanes, afin de confirmer l'aptitude à polymériser du cyclopropane en présence de ces catalyseurs, de mettre en évidence l'influence du groupement méthyle sur les taux de conversion et les degrés de polymérisation, et de déterminer plus précisément les liaisons qui participent, par leur ouverture, à la polymérisation.

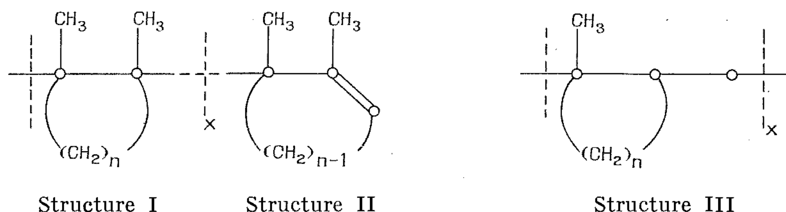
Les bicyclo-[n.1.0] alcanes pour lesquels $n = 5, 6, 10$, ont fait l'objet de travaux portant sur leur aptitude à la polymérisation (4). Nous avons confirmé le caractère insaturé du cyclopropane dans les réactions avec des amorceurs cationiques et des complexes d'halogénures métalliques du type « Ziegler-Natta ». Dans tous les cas, la polymérisation a lieu avec ouverture du cyclopropane et conservation du grand cycle hydrocarboné. En milieu cationique, les structures des polymères obtenus comportent un méthyle en chaîne latérale par unité monomère, ce qui implique une réaction de transfert d'ion hydrure au cours de la polymérisation. Avec les catalyseurs de « Ziegler-Natta », l'ouverture du cyclopropane se fait sans réarrangement ultérieur, et conduit à des polymères dont la chaîne est constituée par les grands cycles séparés par des groupes méthyléniques.

Nous avons poursuivi ces études sur le méthyl-1 bicyclo-[5.1.0] octane, le méthyl-1 bicyclo-[6.1.0] nonane et le méthyl-1 bicyclo-[10.1.0] tridécane, afin de déterminer l'influence du méthyle sur les taux de conversion et sur le mécanisme d'ouverture du cyclopropane. Ces monomères ont été préparés à partir des méthyl-1 cycloalcènes correspondants, par la réaction de Simmons et Smith qui comporte l'action de l'iodure de méthylène en présence du couple Zn/Cu. Les rendements en méthyl-1 bicyclo-[n.1.0] alcanes sont compris entre 40 et 60 %.

Les méthyl-1 bicyclo-[n.1.0] alcanes ont été polymérisés en milieu cationique dans le chlorure de méthylène, à 80°C, en présence de catalyseurs cités par ordre de réactivité croissante : $VOCl_3$, BF_3-Et_2O, $TiCl_4$, $AlCl_3$; au-dessous de 20°C, la réaction n'a pas lieu. Les masses moléculaires des polymères obtenus et les degrés de polymérisation sont comparables à ceux des polymères issus des bicyclo-[n.1.0] alcanes (c'est-à-dire $3 < d\overline{P}_n < 5$) : l'encombrement stérique des cycles à 7, 8 ou 12 carbones semble jouer

un rôle déterminant dans la formation d'oligomères. En revanche, la présence d'un méthyle sur l'un des carbones communs aux deux cycles ne semble pas avoir d'influence notable en ce qui concerne les degrés de polymérisation et les taux de conversion.

La spectroscopie infrarouge apporte peu de renseignements sur les structures des polymères obtenus; dans tous les cas, des bandes à 2 950, 2 920 et 1450 cm^{-1}, dues aux liaisons C—H ainsi qu'à 1375 cm^{-1} caractéristiques des méthyles, ont été mises en évidence. Dans cette région, il n'est pas possible de relever des dédoublements de pics entre 1380 et 1360 cm^{-1} qui auraient permis de reconnaître la présence de méthyles



Structure I Structure II Structure III

géminés. En revanche, la RMN indique l'existence de deux massifs principaux dans la région $\delta = 1{,}4.10^{-6}$ pour les protons appartenant aux grands cycles et dans la région située à $\delta = 0{,}8\text{-}0{,}9.10^{-6}$ où se manifestent nettement les protons des méthyles sur carbones saturés. L'intégration permet de conclure à la proportion de deux méthyles par unité monomère, ceux-ci ne pouvant pas être portés par le même atome de carbone.

La structure proposée (I) est la seule qui corresponde aux données spectroscopiques et elle est en accord avec les résultats obtenus dans la polymérisation des bicyclo-[n.1.0] alcanes ([4]). Elle implique un mécanisme réactionnel qui comporte la formation d'un complexe π, la rupture du cyclopropane suivant la liaison non commune aux deux cycles et non adjacente au méthyle et le transfert d'ion hydrure. Ce mécanisme permet de justifier l'obtention d'oligomères, et l'arrêt de la polymérisation s'explique de la même manière que dans le cas des bicyclo-[n.1.0] alcanes : l'encombrement de la molécule formée de trois ou quatre motifs, ne permet plus l'attaque facile par le monomère et le processus s'arrête par déprotonation en α du carbocation, ce qui conduit à une extrémité de chaîne représentée par la structure (II). En RMN, dans le cas des oligomères à faible degré de polymérisation, la présence d'un signal à $\delta = 5{,}2.10^{-6}$ est notée, elle est caractéristique d'un hydrogène vinylique, ce qui confirme le point de vue exposé ci-dessus.

Les méthyl-1 bicyclo-[n.1.0] alcanes (n = 5, 6, 10) ont été polymérisés dans le n-hexane à 80°C, pendant 24 h, par les couples de catalyseurs suivants : $Et_3Al/TiCl_4$, $Et_3Al/SnCl_3$, $Et_3Al/VOCl_3$, Et_3Al/WCl_6. Les polymères ont des degrés de polymérisation généralement peu élevés (de 3

à 5 en moyenne) et les taux de conversion sont comparables à ceux obtenus en polymérisation cationique, contrairement aux bicyclo-[n.1.0] alcanes pour lesquels la polymérisation par les complexes des métaux de transition conduit à des taux de conversion plus élevés en moyenne.

En spectroscopie infrarouge, il y a peu de changement par rapport aux polymères d'origine cationique et les bandes de —C—H à 2 950, 2 920 et 1450 cm^{-1} apparaissent de la même façon, mais le pic caractéristique des méthyles à 1375 cm^{-1} apparaît avec une intensité moindre. En RMN deux massifs principaux à $\delta = 1,4.10^{-6}$ caractérisent les atomes d'hydrogène des cycles et à $\delta = 0{,}8\text{-}0{,}9 .10^{-6}$, ceux des méthyles ; à l'intégration, le proportion des méthyles est inférieure à deux par unité monomère. En tenant compte de la présence d'un éthyle dû à l'initiateur, à l'une des extrémités de chaîne, il est possible de comparer les résultats obtenus à ceux relevés dans le cas des bicyclo-[n.1.0] alcanes et de proposer une structure comportant, par unité monomère, le grand cycle porteur d'un méthyle et un méthylène intercyclique : ceci est confirmé par un pic en RMN à $\delta = 1,2.10^{-6}$ attribué à des —CH_2— différents des méthylènes cycliques [structure (III)].

En résumé, les méthyl-1 bicyclo-[n.1.0] alcanes se comportent vis-à-vis des acides de Lewis et des catalyseurs « Ziegler-Natta », comme les bicyclo-[n.1.0] alcanes correspondants. La présence du méthyle n'a pas d'influence notable sur les taux de conversion ni sur les degrés de polymérisation; en revanche, il permet de préciser le mécanisme d'ouverture du cyclopropane, lequel se rompt sur son côté le plus encombré, ce qui peut s'expliquer par une tension plus importante de la liaison adjacente au méthyle, non commune aux deux cycles.

(*) Séance du 22 novembre 1971.

(1) J. C. Brosse, *Thèse de Doctorat d'État*, Faculté des Sciences, Le Mans, 1970.
(2) C. P. Pinazzi, J. C. Brosse et A. Pleurdeau, *Die Makromol. Chemie*, 142, 1971, p. 273.
(3) C. P. Pinazzi, A. Pleurdeau et J. C. Brosse, *Die Makromol. Chemie*, 142, 1971, p. 259.
(4) C. P. Pinazzi, J. Brossas, J. C. Brosse et A. Pleurdeau, *Die Makromol. Chemie*, 144, 1971, p. 155.

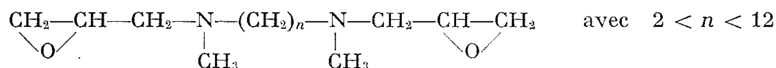
Laboratoire de Chimie organique macromoléculaire,
Faculté des Sciences,
route de Laval,
72-Le Mans, Sarthe.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Synthèse de dérivés cellulosiques réticulés par quelques* N, N'-*diméthyl-bis* (*époxy*-2, 3 *propyl*) *polyméthylènediamines*. Note (*) de MM. **Claude M. Bruneau** et **James Lesec**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action de quelques N, N'-diméthyl-bis (époxy-2, 3 propyl) polyméthylènediamines sur la cellulose à inclusion de cyclohexane, conduit à des résines cellulosiques réticulées comportant des sites aminés, doués de propriétés d'échange anionique. Une étude cinétique a permis de déterminer les meilleures conditions de synthèse et la structure des résines obtenues a pu être mise en évidence.

La fixation des fonctions aminées sur la cellulose permet d'obtenir des dérivés cellulosiques dont les sites azotés sont doués de pouvoir d'échange anionique ([1]). Elle rend possible, en plus, l'incorporation dans le coton, de colorants acides employés dans la teinture de la laine [([2]), ([3])]. Une étude précédente ([4]) a mis en évidence la réticulation de la cellulose par des dérivés monoaminés difonctionnels. La méthylbisépoxypropylamine réagit ainsi avec l'alcali-cellulose et conduit à des résines dont le taux d'azote est d'environ 3 %.

Il nous a paru intéressant d'effectuer une étude similaire en utilisant comme réactifs réticulants les N, N'-diméthyl-bis (époxy-2, 3 propyl) polyméthylènediamines dont la synthèse a été précédemment mise au point [([5]), ([6])] :



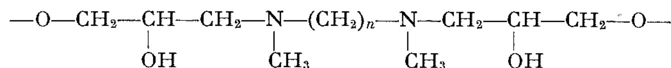
Ces réactifs, dont la longueur varie avec *n*, sont en effet susceptibles de former, avec la cellulose, des réticulats dont la dimension des mailles est variable. De plus, en raison de la difonctionnalité de ces réactifs, chaque pont doit comporter deux fonctions aminées, ce qui doit augmenter la valeur des taux d'azote des résines.

L'action de ces bisépoxydiamines sur l'alcali-cellulose selon la méthode antérieurement décrite [([2]), ([3]), ([4])] ne conduit pas à des dérivés réticulés, comme on pouvait s'y attendre, mais à une homopolymérisation de la bisépoxydiamine à l'exclusion de toute fixation sur la cellulose ([7]). Ce résultat a été mis en évidence par traitement du produit obtenu par le cadoxène, solvant de la cellulose. Cette opération permet de séparer deux phases :

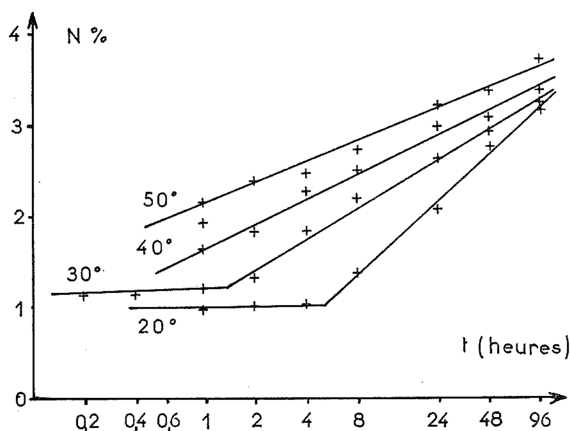
— une phase soluble, exempte d'azote et donc constituée de cellulose pure;

— une phase insoluble, dont le taux d'azote est égal à celui du réactif. Il s'agit de l'homopolymère de la bisépoxydiamine.

Par contre, l'emploi de cellulose reprécipitée à partir d'une solution de linters de coton dans le cadoxène, puis incluse par échanges successifs de solvants (eau, éthanol absolu, cyclohexane anhydre) selon le procédé de « WAN exchange », a permis la synthèse de celluloses réticulées suivant le schéma :



La synthèse est effectuée de la manière suivante : une masse de cyclohexane-cellulose, correspondant à 1 g de cellulose sèche, est mise en suspension dans une solution de 30 méquiv de bisépoxydiamine dans



Variations, en fonction du temps, du taux d'azote des résines bisépoxydiamine-cellulose ($n = 6$), à différentes températures.

20 cm³ de cyclohexane anhydre. L'agitation est maintenue à 30°C pendant 4 jours. La phase solide est ensuite essorée, lavée abondamment par du cyclohexane et enfin séchée sous vide.

Les résines bisépoxydiamine-cellulose, ainsi préparées, ont des teneurs en azote comprises entre 3 et 4,5 %, selon le réactif pontant utilisé. Ces valeurs correspondent à des taux de substitution de 0,5 à 0,75 équiv par motif glucopyrannosidique. L'insolubilité de ces résines dans le cadoxène prouve que toute la cellulose est entrée en réaction. D'autre part, l'étude par thermogravimétrie de leur dégradation thermique confirme l'absence de polymérisation de la bisépoxydiamine.

L'étude cinétique de la réticulation, effectuée à diverses températures, permet de mettre en évidence deux stades réactionnels (*voir* figure) :

— une première étape, rapide, qui correspond à la réticulation à la surface des grains, portant ainsi le taux d'azote de la résine à une valeur proche de 1 %;

— une étape lente, correspondant vraisemblablement à la diffusion du réactif pontant à l'intérieur des grains de résine. Cette pénétration est probablement d'autant plus gênée que la réticulation dans la couche périphérique des grains est plus avancée (variation linéaire du taux d'azote en fonction du logarithme du temps).

La cellulose ainsi réticulée, possède des propriétés d'échange anionique qui dépendent de la longueur de l'agent réticulant. L'étude de la capacité de ces résines ainsi que leur sélectivité vis-à-vis de certains anions est en cours de rédaction. Une étude analogue portant sur d'autres macromolécules hydroxylées (amylose, alcool polyvinylique) est actuellement en cours.

(*) Séance du 20 décembre 1971.

(1) E. Selegny, *Thèse*, Paris, 1956.
(2) G. Montegudet, *Thèse*, Paris, 1957.
(3) G. Champetier, G. Montegudet et J. Petit, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1896.
(4) C. M. Bruneau, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2413.
(5) C. M. Bruneau et J. Lesec, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 8, 1968, p. 3275.
(6) C. M. Bruneau et J. Lesec, Brevet français n° 1.562.000, 1969.
(7) C. M. Bruneau, J. Lesec et C. Quivoron, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972 (à paraître).

Laboratoire de Physicochimie macromoléculaire,
Faculté des Sciences,
route de Laval,
72-Le Mans, Sarthe
et
Laboratoire de Physicochimie macromoléculaire
de l'Université Paris VI,
École Supérieure de Physique et Chimie,
10, *rue Vauquelin,*
75-Paris, 5e.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Nouvelle méthode pour l'étude de la combustion des macromolécules. Comparaison du polystyrène pur et du polystyrène ignifugé.* Note (*) de M[lle] **Christiane Baillet**, MM. **Lucien Delfosse**, **Stanislas Antonik** et **Michel Lucquin**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'étude comparée, au moyen d'une nouvelle méthode, du polystyrène ignifugé par un dérivé bromé, et du polystyrène pur, entre 400 et 500°C, du point de vue de l'autoinflammation, montre un caractère nettement promoteur de l'additif ignifugeant vraisemblablement dû à un dégagement de bromure d'hydrogène.

La combustion des macromolécules est un phénomène dont l'étude présente à la fois un grand intérêt pratique et théorique. Différentes méthodes ont été proposées, qui sont surtout des tests destinés à la comparaison des effets antifeu d'additifs inhibiteurs variés. La plus classique consiste à déterminer la concentration minimale d'oxygène dans un mélange gaz inerte-oxygène, juste nécessaire pour entretenir la combustion d'une bougie en polymère placée dans un courant ascendant de ce gaz ([1]). Cette méthode ne donne que difficilement des renseignements sur le mécanisme de l'autoinflammation.

Nous avons mis au point une méthode statique qui permet la comparaison de différents échantillons du point de vue particulier de l'autoinflammation. L'appareil utilisé est représenté sur la figure 1 *a*. Il est constitué par un réacteur cylindrique en « pyrex » de 100 ml placé dans un four en laiton qui assure un bon profil axial et radial de température. A ce réacteur est fixé d'une part, un joint torique étanche au travers duquel on fait coulisser une baguette de verre (porte-échantillon) munie d'une pointe sur laquelle est enfilée une pastille de polymère de masse connue. D'autre part un second ajutage permet soit de faire le vide soit d'introduire de l'oxygène sous une pression connue. Un thermocouple (TC) sert à suivre l'évolution thermique (ΔT) de la réaction, et un photomultiplicateur (PM) mesure l'émission lumineuse (ΔI_l). L'expérience consiste à enfoncer brusquement l'échantillon au centre du réacteur. Il se produit alors soit une autoinflammation (AI) soit une réaction lente (RL). Des piégeages de produits en fonction du temps permettent de faire l'étude analytique de la réaction. Les enregistrements ΔT et ΔI_l que nous avons obtenus sont des courbes passant par un maximum, analogues en tous points à celles qu'il est courant d'obtenir dans le cas des composés hydrocarbonés gazeux. Elles sont caractéristiques d'une réaction en chaînes ramifiées.

Afin de pouvoir facilement représenter le domaine d'autoinflammation nous avons transposé à notre façon d'opérer la méthode classique de détermination des limites d'explosion des mélanges homogènes d'hydrocarbure et d'oxygène dans un appareil du type Mallart et Lechatelier.

Dans ce cas la concentration est définie par le rapport $P^0_{RH}/P^0_{RH} + P^0_{O_2}$, où P^0 représente la pression partielle initiale de l'hydrocarbure (RH) ou de l'oxygène. Ce rapport n'a plus de sens dans le cas des macromolécules, mais il est commode de définir une « concentration » par le rapport $m^0_{PS}/(m^0_{PS} + m^0_{O_2})$ dans lequel m^0 représente la masse initiale introduite de polystyrène (PS) ou de l'oxygène. Cette grandeur constitue un point de repère et permet de tracer facilement des diagrammes d'autoinflammation. Les limites obtenues sont représentées sur les figures 1 *b* et 1 *c*.

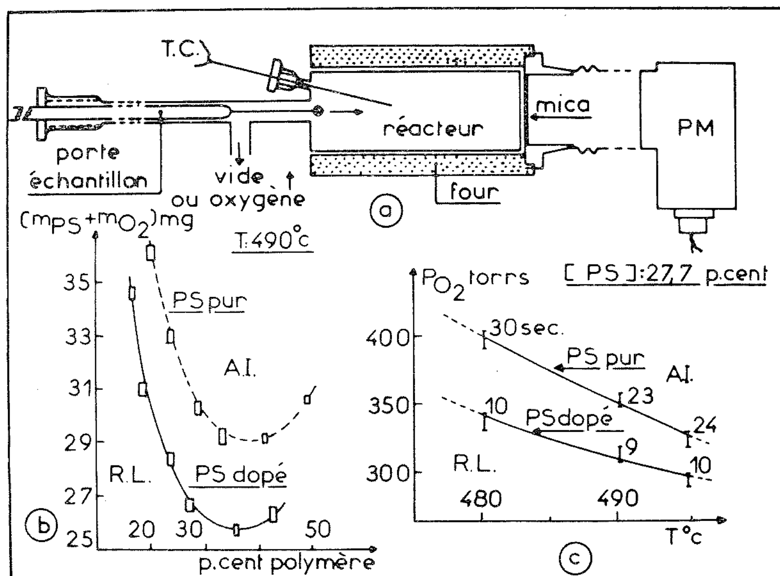


Fig. 1

Dans le but de rendre la combustion de ces matériaux plus difficile on ajoute soit lors de la polymérisation soit à un degré plus avancé de la fabrication, des additifs de nature variable, dont le rôle est d'empêcher l'autoentretien de la flamme qui viendrait à prendre naissance. Parmi ces composés figurent les dérivés halogénés et plus particulièrement chlorés et bromés. Il nous a semblé intéressant d'étudier l'influence de ces ignifuges du point de vue de l'autoinflammation. A l'aide de notre technique nous avons donc comparé deux échantillons de polystyrène, l'un pur et l'autre dopé par un pour cent en masse de pentabromophénylallyléther, connu commercialement sous le nom de « Flammex ». Cette comparaison a été faite à la fois sur le plan physicochimique et sur le plan analytique.

Contrairement à toute attente nous avons observé un effet promoteur très net de l'additif sur l'autoinflammation, qui se traduit par un abaissement marqué des limites critiques (*fig.* 1 *b* et 1 *c*). Les analyses effectuées dans la zone de réaction lente à 400°C confirment ce fait. La réaction

débute par un phénomène bien connu : l'accumulation rapide et massive de styrène, qui passe ensuite par un maximum, et se consomme jusqu'à la fin de la réaction. Il semble donc que la combustion du polystyrène se fasse en phase gazeuse par l'intermédiaire de son produit de pyrolyse principal : le styrène. Les autres produits majeurs que nous avons identifiés sont le toluène, le benzaldéhyde, le benzène et l'époxystyrène qui évolue comme un intermédiaire de réaction puisqu'il passe lui aussi par un maximum (*fig.* 2 *a*).

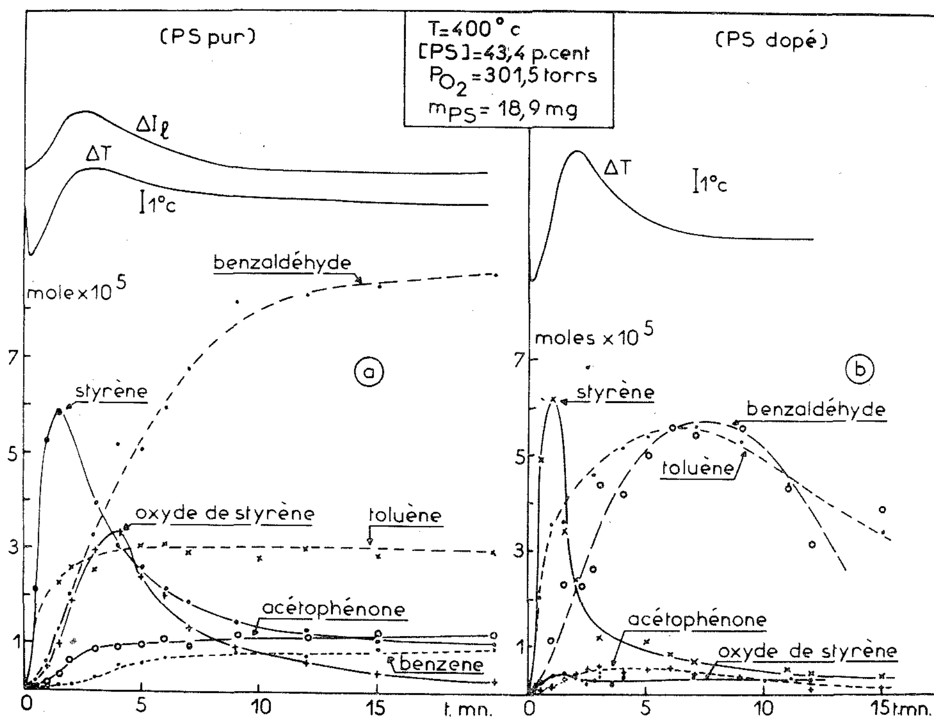


Fig. 2

Dans le cas de l'échantillon ignifugé (*fig.* 2 *b*), les produits piégés sont les mêmes, mais c'est leur répartition dans le temps qui change. Le styrène atteint sa valeur maximale beaucoup plus rapidement et tous les produits qui s'accumulaient dans le premier cas, passent maintenant par un maximum. Quant à l'époxystyrène sa concentration demeure très faible ce qui semble indiquer un accroissement important de sa vitesse de destruction. La réaction d'oxydation apparaît donc comme étant accélérée dans son ensemble, ce qui conduit à plus haute température à l'abaissement des limites d'autoinflammation.

En travaillant sur une quantité plus importante de polymère dans des conditions paramétriques voisines, nous avons caractérisé la présence de

HBr dans les gaz résiduels (reprise par l'eau, oxydation par H_2O_2, test au papier de fluorescéine d'une part, précipitation de AgBr par NO_3Ag d'autre part). Nos travaux antérieurs sur l'oxydation des hydrocarbures (²) ont montré l'influence promotrice du bromure d'hydrogène sur les limites d'explosions. C'est vraisemblablement cette propriété que nous retrouvons ici car en ajoutant préalablement à l'oxygène 0,25 % de HBr, nous avons constaté un abaissement très net de la limite d'autoinflammation du polystyrène pur (une trentaine de Torr à 480°C et 10°C sous 280 Torr).

Il ne faut cependant pas en déduire que les dérivés bromés sont de mauvais ignifuges, car les mécanismes ne sont plus les mêmes dans une flamme à haute température, dans laquelle des atomes de brome libres, sont susceptibles de bloquer les radicaux porteurs de chaînes. Ces résultats montrent, que certains additifs, bien qu'efficaces en tant qu'ignifuges, peuvent avoir sur la dégradation oxydante à température moyenne, une influence nettement accélératrice.

(*) Séance du 20 décembre 1971.

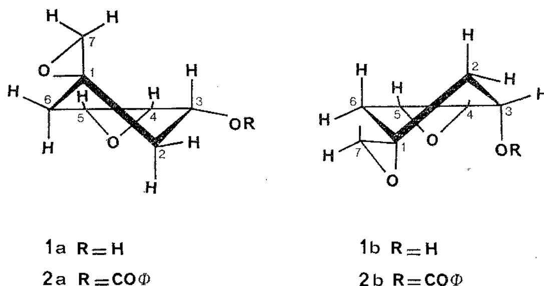
(¹) C. P. FENNIMORE et F. J. JONES, *Combustion and Flame*, 10, 1966, p. 135.
(²) S. ANTONIK et M. LUCQUIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2796 et 1971, p. 3139.

Université des Sciences et Techniques de Lille,
Laboratoire de Chimie de la Combustion,
B. P. n° 36,
59-*Villeneuve d'Asq, Nord.*

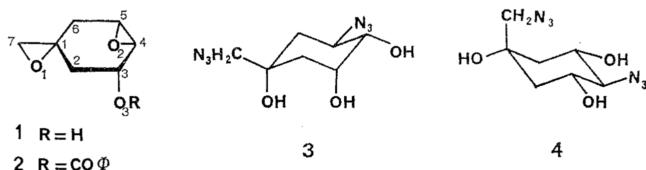
CRISTALLOCHIMIE. — *Sur la détermination de la structure cristalline d'un diépoxy-cyclohexane.* Note (*) de M. **Claude Riche**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Détermination par les méthodes directes de la structure cristalline d'un diépoxy-cyclohexane. Nous montrons la contribution de la fonction des phases à la méthode d'addition symbolique. Le cycle du cyclohexane adopte la conformation 2 *a*.

Lors de l'ouverture par l'ion N_3^- des époxydes du 1-L-1 (OH), 3.4.5/0 dianhydro-1.7.4.5 hydroxyméthyl-1-C cyclohexane-tétrol-3.4.5.1, **1**, les produits **3** et **4** ont été synthétisés. Pour interpréter cette réaction l'hypothèse suivant laquelle le diépoxyde **1** existe dans les deux conformations **1** *a* et **1** *b* et que le conformère **1** *a* est le plus stable, a été avancée ([1]).



Pour confirmer cette hypothèse et en considérant qu'il existe une corrélation entre l'état d'équilibre conformationnel en phase liquide et la cristallisation du composé soumis à cet équilibre, nous avons envisagé la recherche de la structure cristalline du diépoxyde **1**. Celui-ci s'étant révélé inutilisable pour une étude radiocristallographique, nous avons déterminé la structure de son dérivé benzoylé **2** et montré qu'il adopte la conformation **2** *a*. *A priori*, l'introduction du groupe benzoyle ne devrait pas avoir de conséquence sur les différentes conformations du cyclohexane et par conséquent, nous attribuerons la conformation privilégiée **1** *a* au diépoxyde **1**. Ce résultat confirme l'hypothèse qui a été formulée lors de l'interprétation de la réaction d'ouverture des époxydes de **1**.



Dans cette Note nous décrirons la détermination par les méthodes directes de la structure du diépoxyde **2**.

Les cristaux appartiennent au système orthorhombique. Le groupe spatial est $P\,2_1 2_1 2_1$ et les paramètres de la maille sont :

$$a = 18{,}575 \pm 0{,}005\ \text{Å},$$
$$b = 7{,}654 \pm 0{,}005\ \text{Å},$$
$$c = 8{,}655 \pm 0{,}005\ \text{Å},$$

La densité calculée avec Z = 4 molécules dans la maille : $d_c = 1{,}33$ est en accord avec la densité mesurée : $d_m = 1{,}29$.

Les intensités ont été mesurées avec un diffractomètre automatique en utilisant la radiation K_α du cuivre.

Pour résoudre cette structure, non centrosymétrique, nous avons utilisé une technique particulière de la méthode d'addition symbolique ([2]). Cette procédure que nous avons décrite dans une Note précédente ([3]) utilise la fonction des phases ([4]) pour déterminer les valeurs numériques les plus probables des phases symboliques.

Parmi les facteurs de structure normalisés de module élevé nous avons choisi les réflexions suivantes comme ensemble de départ Φ_0 :

h	*k*	*l*	E_H	φ_H	
7	0	10	2,45	π	Origine
13	3	0	2,07	$\pi/2$	
1	0	9	2,24	$\pi/2$	
2	0	2	2,02	*a*	Symboles
8	8	0	2,33	*b*	
6	4	6	3,35	*c*	
19	2	5	2,75	*d*	
14	4	1	2,35	*e*	

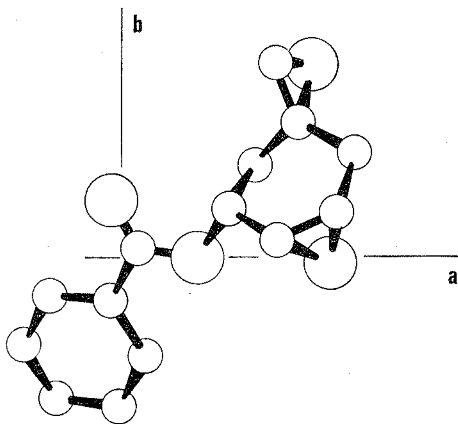
Un cycle d'addition symbolique nous a donné 15 phases nouvelles, déterminées en fonction des symboles, et constituant l'ensemble Φ_1.

L'étude des maximums de la première fonction des phases $\mathcal{F}(a, b, c, d, e)$, nous a fourni quatre solutions pour les trois symboles *a*, *b* et *c*. En ajoutant, dans l'ensemble de départ Φ_0, le symbole *f* représentant successivement les phases des réflexions 17 5 4, 13 1 0, 7 3 8 et 3 4 6, nous avons pu préciser rapidement les valeurs numériques des symboles *d* et *e*. Pour la phase de la réflexion 19 2 5, nous avons trouvé les deux valeurs 0 et π. En choisissant la valeur 0, on fixe arbitrairement l'énantiomorphe. Les quatre solutions les plus probables sont alors :

Symboles	*a*	*b*	*c*	*d*	*e*	$\mathcal{F}(a, b, c, d, e)$
A	0	0	π	0	$\pi/2$	100
B	0	0	π	0	$-\pi/2$	95
C	0	π	0	0	$-\pi/2$	86
D	0	π	0	0	$-\pi/2$	82

Ces quatre solutions ont été exploitées par la technique classique : détermination des phases par la formule des tangentes et calcul d'une synthèse de Fourier avec les facteurs de structure normalisés. Nous avons pu localiser une partie des atomes de la molécule sur la synthèse de Fourier correspondant à la solution la plus probable ($\mathcal{F} = 100$) (*fig.*).

Les coordonnées atomiques et les paramètres d'agitation thermique ont été affinés par la méthode des moindres carrés. Le facteur d'accord final est de R = 0,039.



Le benzoyl-diépoxy-cyclohexane adopte la conformation **2** *a*. Les atomes C_3, C_4, C_5 et C_6 sont dans un même plan. Les distances à ce plan des atomes du cyclohexane sont rassemblées dans le tableau suivant :

C_3	0,004 Å	C_2	—0,453 Å
C_4	—0,009	O_1	0,311
C_5	0,010	O_2	—1,205
C_6	—0,006	O_3	—0,885
C_1	0,278	C_7	1,539

Les résultats de l'ouverture des époxydes du benzoyl-diépoxyde **2** ont également montré que le conformère privilégié est le diépoxyde **2** *a* ([5]).

(*) Séance du 20 décembre 1971.

([1]) D. Mercier, J. Leboul, J. Cleophax et S. D. Gero, *Carbohydr. Res.* (sous presse).
([2]) J. Karle et I. Karle, *Acta Cryst.*, 21, 1966, p. 849.
([3]) C. Riche, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1422.
([4]) C. Riche, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 396.
([5]) D. Mercier, J. Leboul, C. Riche et S. D. Gero, *Comptes rendus*, 272, série C, p. 1503.

Laboratoire de Cristallochimie,
Faculté des Sciences,
Tour 44,
11, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris*, 5e.

CRISTALLOCHIMIE. — *Détermination par méthode directe d'une structure à deux molécules dans l'unité asymétrique : œstrone III.* Note (*)
de MM. **Bernard Busetta**, **Christian Courseille**, Mme **Françoise Leroy** et M. **Michel Hospital**, présentée par M. Jean Wyart.

Nous avons déjà présenté les deux formes cristallines orthorhombiques de l'œstrone ($C_{18}H_{22}O_2$) appelées formes I et II [(1), (2)]. L'étude de la forme monoclinique (forme III) est l'objet de la présente Note.

Cette forme cristalline est obtenue, comme la forme I, par sublimation. Les dimensions de la maille sont :

$$a = 9{,}271\ \text{Å}, \quad b = 22{,}285\ \text{Å}, \quad c = 7{,}610\ \text{Å}, \quad \beta = 111{,}45^\circ,$$

le groupe spatial est P 2_1 et il y a 2 molécules dans l'unité asymétrique. Les mesures de la maille et des intensités des taches de diffraction ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre automatique « Siemens ». Le rayonnement utilisé est K_α du cuivre.

Pour déterminer la structure nous avons employé comme pour l'œstrone II, la technique de la multisolution (3) après avoir restreint le nombre de solutions de départ par utilisation préalable de l'addition symbolique.

L'origine a été déterminée par le processus de convergence.

	E	Φ
108	2,14	0
$\bar{2}11$	2,48	180
$\bar{3}09$	4,02	0

La phase de la réflexion 400 (E = 3,40) a été calculée à l'aide de la relation $\sum_1$. Trois réflexions ont été utilisées comme symboles *a*, *b*, *c* :

h k l	E	
3 17 1	3,03	*a*
0 5 6	2,93	*b*
1 17 2	3,59	*c*

Il apparut alors très vite que $c = a + p$ où p est égal à $\pm \pi/2$ (cette relation devait s'avérer exacte à 2° près). Les relations entre symboles

TABLEAU

Coordonnées atomiques

	x	y	z	B (Å²)
O (33).........	0,9250	—0,0523	0,5235	5,1
C (3).........	0,9477	0,0082	0,5606	3,8
C (1).........	0,9612	0,1096	0,4654	4,3
C (2).........	0,9372	0,0493	0,4201	4,6
C (4).........	0,9783	0,0277	0,7437	3,9
C (5).........	1,0029	0,0879	0,7885	3,5
C (6).........	1,0375	0,1058	0,9935	4,8
C (7).........	1,0835	0,1691	1,0388	5,3
C (8).........	0,9873	0,2111	0,8719	3,9
C (9).........	1,0300	0,1957	0,7033	3,4
C (10).........	0,9958	0,1289	0,6503	3,5
C (11).........	0,9527	0,2389	0,5340	5,1
C (12).........	0,9838	0,3066	0,5938	4,1
C (13).........	0,9395	0,3186	0,7588	3,7
C (14).........	1,0268	0,2770	0,9237	4,7
C (15).........	1,0078	0,3021	1,1028	5,7
C (16).........	1,0084	0,3722	1,0691	5,8
C (17).........	0,9840	0,3789	0,8579	5,9
O (37).........	1,0032	0,4258	0,7919	6,2
C (18).........	0,7589	0,3151	0,7089	6,3
O (83).........	0,4038	0,3620	0,9370	6,4
C (53).........	0,4427	0,3041	0,9136	5,3
C (51).........	0,5521	0,2071	1,0246	5,1
C (52).........	0,5151	0,2647	1,0601	4,8
C (54).........	0,4109	0,2837	0,7295	5,1
C (55).........	0,4470	0,2263	0,6924	3,7
C (56).........	0,4025	0,2087	0,4864	5,0
C (57).........	0,4739	0,1502	0,4614	4,8
C (58).........	0,4662	0,1037	0,5951	4,1
C (59).........	0,5569	0,1223	0,8003	3,9
C (60).........	0,5184	0,1850	0,8402	3,8
C (61).........	0,5566	0,0753	0,9478	4,5
C (62).........	0,5992	0,0115	0,9043	4,9
C (63).........	0,4992	—0,0053	0,6984	4,5
C (64).........	0,5222	0,0410	0,5688	4,2
C (65).........	0,4585	0,0117	0,3735	5,4
C (66).........	0,5201	—0,0525	0,4206	5,0
C (67).........	0,5425	—0,0622	0,6234	4,4
O (97).........	0,5823	—0,1096	0,7046	6,4
C (68).........	0,3275	—0,0172	0,6810	6,1

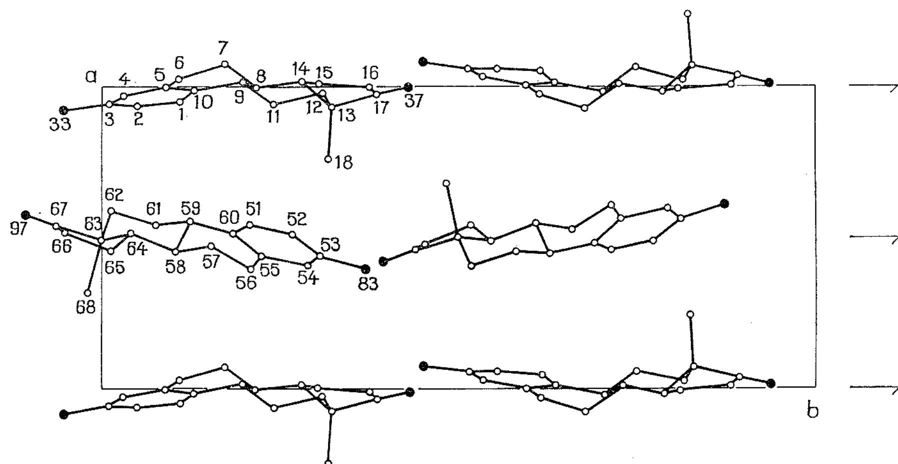
obtenues par la suite ont permis de réduire à 8 le nombre de solutions à étudier :

$$b = 45^\circ \begin{cases} p = 90^\circ, & a = 135 \text{ ou } 315^\circ, \\ p = -90^\circ, & a = 45 \text{ ou } 225^\circ\,(*); \end{cases}$$

$$b = 135^\circ \begin{cases} p = 90^\circ, & a = 45\,(*) \text{ ou } 225^\circ, \\ p = -90^\circ, & a = 135 \text{ ou } 315^\circ. \end{cases}$$

Les différentes solutions ont été classées en utilisant trois figures de mérite $S_\alpha = \sum \alpha_H$, Ψ_0 de Cochran, et le facteur résiduel de Karle [3].

Des sections de Fourier ont été faites pour la solution qui avait le meilleur classement (*), elles laissent entrevoir malgré de nombreux pics parasites, deux ensembles moléculaires ayant l'aspect des molécules d'œstrone. Le facteur résiduel sur la projection Oyz est alors de 0,21 mais la solution obtenue ne peut être affinée dans l'espace : si l'une des molécules semblait correcte, la deuxième par contre était passablement déformée. Nous l'avons alors replacée en utilisant la projection Oyz supposée correcte et en reconstituant la configuration spatiale de la molécule. La solution obtenue (tableau) en faisant varier la coordonnée x a alors été affinée en B isotrope jusqu'à un facteur résiduel $R = 0{,}10$. La projection xyO de la structure à ce stade de l'affinement est représentée sur la figure. Nous poursuivons actuellement l'affinement pour localiser les atomes d'hydrogène et préciser les coefficients d'agitation thermique anisotrope des autres atomes.



Projection de la structure suivant l'axe c.

Dès cet instant nous avons essayé de voir pourquoi les figures de mérite ne conduisaient pas à la meilleure solution. Les difficultés rencontrées au cours de cette détermination sont essentiellement dues à l'existence de 2 molécules indépendantes dans l'unité asymétrique. Dans ce cas, il apparaît parmi les réflexions de l'espace réciproque deux ensembles de corrélation distincts qui sont les « images » des 2 molécules de l'espace réel. Les invariants de structure $-H + K + (H - K)$ qui relient ces deux ensembles ont pour la plupart une phase qui diffère notablement de zéro. Si les phases attribuées aux symboles correspondent à l'un des

ensembles de corrélation, la molécule dont il est « l'image » apparaît parfaitement sur les sections de Fourier mais la deuxième molécule qui est alors définie à l'aide de relations invariantes erronées (puisqu'on les suppose implicitement nulles) n'apparaît sur ces mêmes sections que sous forme partielle ou même éclatée en plusieurs morceaux. Le fait d'égaler à zéro un certain nombre d'invariants non nuls maximise la valeur de $S\alpha$ qui devient nettement plus grande que la valeur théorique $S\alpha_{\text{estimé}}$ dont l'évaluation est indépendante de l'existence d'ensembles moléculaires distincts.

C'est ce phénomène que l'on observe ici :

$$S\alpha_{\text{estimé}} = 10\,875, \qquad S\alpha\,(*) = 11\,232, \qquad \Delta\alpha = S\alpha\,(*) - S\alpha_{\text{estimé}} = +\,357.$$

Si on fait un affinement par la formule de la tangente à l'aide des phases de la structure réelle, la différence $\Delta\alpha$ n'est plus que de $\Delta\alpha = +\,63$.

Nous avons alors repris les différentes solutions étudiées et utilisé comme figures de mérite $\Delta\alpha$, Ψ_0 et R_{Karle}. C'est la solution (*) qui est la mieux placée alors qu'elle n'était que cinquième avec les figures de mérite habituelles. Des sections de densité électronique faites avec les phases de cette solution auraient permis de placer convenablement les deux molécules malgré la présence de quelques pics parasites.

(*) Séance du 8 décembre 1971.

(1) B. Busetta, C. Courseille et M. Hospital, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1558.
(2) B. Busetta, C. Courseille et M. Hospital, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1211.
(3) G. Germain, P. Main et M. M. Woolfson, *Acta Cryst.*, B, 26, 1970, p. 274.

Laboratoire de Cristallographie,
Université de Bordeaux,
351, *cours de la Libération,*
33-*Talence, Gironde.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure du dihydrate d'hypotaurocyamine.*

Note (*) de MM. **Jean Berthou, André Laurent** et **Alexandre Rimsky**, présentée par M. Jean Wyart.

Les cristaux de dihydrate d'hypotaurocyamine appartiennent au système orthorhombique, groupe de symétrie P *bca*. Les paramètres de la maille sont : $a = 19{,}08$, $b = 9{,}365$, $c = 9{,}635$ Å. La structure a été déterminée par la méthode de l'atome lourd. Le groupe guanidinium est plan. Le soufre a une structure pyramidale et la cohésion cristalline est assurée par un réseau complexe de liaisons hydrogène.

La synthèse et la cristallisation du dihydrate d'hypotaurocyamine $SO_2C_3N_3H_9$, 2 H_2O ou acide guanido-2 éthane sulfinique,



$$H_2N—C(=NH)—NH—(CH_2)_2—SO_2H,$$

ont été réalisées au Laboratoire de Biochimie générale et comparée du Collège de France [1].

Le réseau réciproque a été déterminé par des méthodes photographiques. La maille cristalline appartient au système orthorhombique; $a = 19{,}08 \pm 0{,}01$ Å; $b = 9{,}365 \pm 0{,}005$ Å; $c = 9{,}635 \pm 0{,}005$ Å; le groupe de symétrie est P *bca* (n° 61 des *Tables internationales*); $Z = 8$.

La densité mesurée par flottation ($D_m = 1{,}44 \pm 0{,}02$ g.cm^{-3}) n'est en accord avec la densité théorique ($D_x = 1{,}44 \pm 0{,}01$ g.cm^{-3}) que si on suppose deux molécules d'eau par molécule d'hypotaurocyamine. La présence de ces deux molécules d'eau a été confirmée par une mesure à la microthermobalance.

La mesure des intensités a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre automatique « Siemens » A. E. D. couplé à un ordinateur « PDP 8 », cristal et compteur mobiles (1615 intensités mesurées).

Tableau I

Coordonnées atomiques

	x	*y*	*z*
S	0,0809	0,1098	0,5048
O 1	0,0566	0,1437	0,3606
O 2	0,1148	—0,0393	0,5033
O 3	—0,1897	0,3842	—0,2367
O 4	—0,2125	0,0934	—0,2893
N 1	0,0966	0,4365	0,5880
N 2	0,0904	0,6545	0,4739
N 3	0,0364	0,6245	0,6870
C 1	0,1589	0,2188	0,5233
C 2	0,1449	0,3755	0,4880
C 3	0,0754	0,5736	0,5815

Tableau II

Distances interatomiques (en angströms)

Liaisons covalentes :

S-O 1	1,50	C 2-N 1	1,45
S-O 2	1,54	C 3-N 1	$1,34_5$
S-C 1	1,81	C 3-N 2	$1,31_5$
C 1-C 2	1,53	C 3-N 3	$1,34_5$

Liaisons hydrogène possibles :

a (N 3-O 1)	2,84	*e* (O 2-O 3)	2,76
b (N 3-O 1)	3,04	*f* (O 2-O 4)	2,82
c (N 2-O 2)	2,92	*g* (O 3-O 4)	$2,80_5$
d (N 2-O 3)	2,99	*h* (O 3-O 4)	2,75

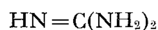
Tableau III

Angles de liaisons

O 1-S-O 2	108°	C 2-N 1-C 3	122°
O 1-S-C 1	103,5	N 1-C 3-N 2	121
O 2-S -C 1	100	N 2-C 3-N 3	120,5
S-C 1-C 2	111	N 3-C 3-N 1	122,5
C 1-C 2-N 1	110		

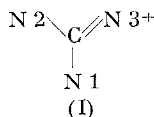
La détermination de la structure a été effectuée par la méthode de l'atome lourd, et l'affinement des positions atomiques par la méthode des moindres carrés. Les coordonnées atomiques ainsi obtenues sont données dans le tableau I. A partir de ces positions ont été calculés les distances interatomiques et les angles de valence (tableaux II et III).

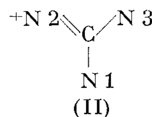
Conformation de la molécule. — L'extrémité guanidinium

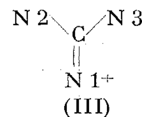


est plane comme elle l'est dans l'ion guanidinium ([2]), la créatine monohydrate [([3]), ([4])], l'arginine ([5]) et la N-phosphorylcréatine ([6]). Les longueurs (en Å), C—N (1,345, 1,345, 1,315) s'accordent bien avec celles déjà trouvées dans les structures de molécules analogues.

L'ion guanidinium peut se représenter à l'aide de trois structures résonantes :



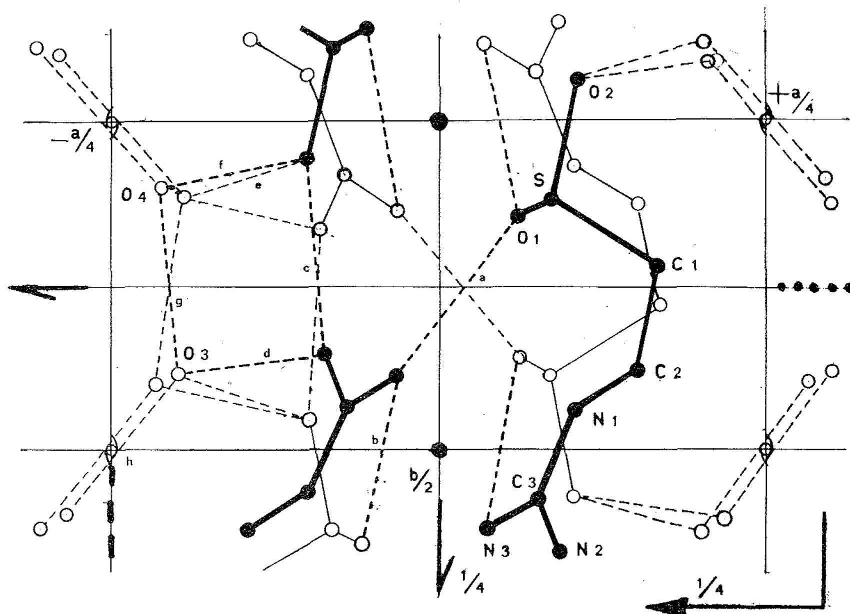




La valeur 1,315 trouvée pour la liaison C—N 1 semble indiquer que la forme (II) est prédominante, mais des mesures plus précises permettront seules de l'affirmer.

Le soufre est pyramidal. Le plan de SO_2 fait un angle de 40° environ avec le plan du groupe guanidinium.

LA STRUCTURE CRISTALLINE. — Les molécules sont disposées en couches doubles, approximativement perpendiculaires à l'axe *a*, reliées entre elles par les molécules d'eau.



Structure cristalline,
projection parallèle à *c* indiquant les liaisons hydrogène possibles.

La cohésion cristalline est assurée, d'une part :

— par des liaisons hydrogène entre SO_2 d'une molécule et le groupe guanidinium d'une autre molécule, et, d'autre part;

— par des liaisons hydrogène entre les molécules d'H_2O et les doubles couches de molécules d'hypotaurocyamine (*fig.*)

Ce travail entre dans le cadre d'une étude générale de dérivés guanidiques entreprise en collaboration avec le groupe de Biochimie du Collège de France. La détermination de la structure de la taurocyamine est en cours.

(*) Séance du 20 décembre 1971.

(1) Mlle G. DESVAGES et N. V. THOAI, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1868.
(2) D. J. HAAS et coll., *Acta Cryst.*, 19, 1965, p. 676.
(3) H. MENDEL et D. CROWFOOT-HODGKIN, *Acta Cryst.*, 7, 1954, p. 443.
(4) L. H. JENSEN, *Acta Cryst.*, 8, 1955, p. 237.
(5) G. N. RAMACHANDRAN et coll., *J. Mol. Biol.*, 15, 1966, p. 232-242.
(6) J. R. HERRIOTT et WARNER E. LOVE, *Acta Cryst.*, B, 24, 1968, p. 1014.

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie,
associé au C. N. R. S.,
Université Paris VI,
Tour 16,
11, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris*, 5e.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur la longueur optimale du lit de résine anionique « Dowex » 1 utilisée dans la purification poussée des solutions molybdiques.* Note (*) de MM. **Gérard Lorang**, **Vu Quang Kinh** et **Jean-Paul Langeron**, présentée par M. Georges Chaudron.

Au cours de l'échange anionique du molybdate d'ammonium sur résine « Dowex » 1 en milieu chlorhydrique, le coefficient de partage de Mo^{VI} varie régulièrement. Des calculs ont été développés en vue d'évaluer la longueur optimale du lit de résine pour une quantité de sel déterminée.

Dans une Note précédente ([1a]), nous avons détaillé un procédé de purification des sels d'ammonium par les résines échangeuses d'ions. En vue d'appliquer cette purification à une quantité appréciable de métal, nous nous proposons de calculer la longueur d'une colonne de section donnée A et les volumes d'éluant correspondants à une purification optimale relative à une charge Q_0 de métal.

Rappelons que le schéma de la purification comporte principalement les deux étapes suivantes lors du passage de la solution sur la colonne de résine anionique « Dowex » 1×8, 200-400 mesh :

1° la fixation de la matrice de molybdène au cours de laquelle le partage de cet élément entre la solution et la résine dépend de la concentration de la solution à purifier $(C_{Mo})_S$; en effet, la solution interstitielle conserve une concentration constante en métal et égale à celle de la solution influente;

2° l'élution des impuretés (dont principalement le tungstène) est réalisée par une solution HCl 4 N; il se produit lors de la progression de la bande d'absorption, un appauvrissement en molybdène de la solution interstitielle en raison d'une forte rétention de Mo^{VI} par la résine anionique ([2]). Ces faits se traduisent pratiquement de la manière suivante : selon la définition du coefficient d'élution $E = A . l/v$, le coefficient E_{Mo} relatif au déplacement du front inférieur de la bande d'adsorption de la matrice molybdène s'écrit :

$$l_F = \frac{E_{Mo}}{A} v_F \qquad (1)$$

l_F est la longueur de la bande de molybdène absorbé lorsque le volume de la solution à purifier v_F est passé sur la colonne (*fig.* 1). Sachant que $v_F = Q_0/(C_{Mo})_S$, l'équation précédente devient :

$$l_F = \frac{E_{Mo}}{A} \frac{Q_0}{(C_{Mo})_S}. \qquad (2)$$

Nous avons déterminé expérimentalement ce coefficient E_{Mo} à différentes valeurs de $(C_{Mo})_S$ jusqu'à la limite de solubilité du molybdate d'ammonium dans HCl 4 N (*fig.* 2).

Au cours de la phase d'élution, le coefficient d'élution de Mo^{VI} évolue constamment ainsi qu'en témoigne la courbure du chromatogramme de la figure 2, la pente de la tangente en chaque point de celui-ci est par définition proportionnelle au coefficient d'élution dit instantané E'_{Mo} qui est alors donné par l'expression :

(3) $$E'_{Mo} = A\frac{dl}{dv}.$$

La détermination graphique de E'_{Mo} nous permet de connaître le coefficient de partage instantané correspondant $(\lambda_\rho)'_{Mo}$ à chaque moment de l'élution et par suite la concentration en molybdène dans la solution interstitielle au niveau du front de déplacement à l'aide de la courbe de partage ([1b]). Dans le cas présent on peut assimiler l'élution pratiquée

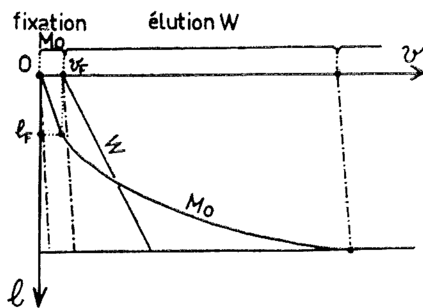


Fig. 1

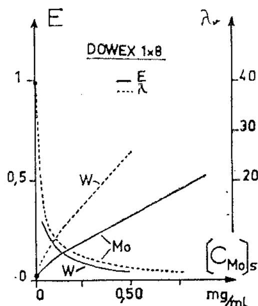


Fig. 2

Fig. 1. — Chromatogramme simplifié de la purification du paramolybdate d'ammonium indiquant le déplacement l de l'élément adsorbé en fonction du volume d'éluant v.

Fig. 2. — Effet de la concentration en molybdène sur l'adsorption de Mo^{VI} et de W^{VI} sur résine « Dowex » 1×8.
- - - - - coefficient de partage λ_ρ; ——— coefficient d'élution E.

à une élution avec gradient de concentration ([3]) car le coefficient de partage $(\lambda_\rho)'_{Mo}$ varie d'une façon pratiquement linéaire avec le volume v d'éluant :

(4) $$(\lambda_\rho)'_{Mo} = (\lambda_\rho)_{Mo} + a\,(v - v_F),$$

a est un coefficient de proportionnalité.

En remplaçant par les coefficients d'élution, on a :

(5) $$v - v_F = \frac{1}{a}\left(\frac{1}{E'_{Mo}} - \frac{1}{E_{Mo}}\right).$$

Cette équation permet de calculer le coefficient a dont la valeur dépend de la concentration initiale de la solution à purifier.

Après élimination de E'_{Mo} des équations (3) et (5), on obtient :

(6) $$\frac{dl}{dv} = \frac{1}{A}\,\frac{E_{Mo}}{1 + a\,E_{Mo}\,(v - v_F)}.$$

L'intégration nous conduit à l'expression :

(7) $$l - l_F = \frac{1}{a\,A}\,\mathrm{Log}\,[1 + a\,E_{Mo}(v - v_F)]$$

qui représente le déplacement du front d'adsorption du molybdène.

Pour que la séparation Mo-W soit complète et efficace, il faut que la colonne utilisée ait une longueur telle que les dernières traces de W rassemblées au front supérieur de la bande de déplacement de cet élément soient sorties de la colonne lorsque le front inférieur de Mo se situe à la base de celle-ci. Au cours de la fixation de la matrice de molybdène, l'impureté W est très fortement fixée conformément aux courbes concernant l'adsorption de cet élément ([2]). Lors de l'élution par HCl 4 N, le coefficient E'_W relatif au front supérieur est un coefficient limite sensiblement constant, soit :

(8) $$E'_W = A\,\frac{l}{(v - v_F)}.$$

La valeur expérimentale de E'_W est 0,084, ce qui correspond à un coefficient de partage de 11,4.

Le système d'équation (7) et (8) conduit à l'expression suivante :

(9) $$\left(\frac{v - v_F}{A}\right) E'_W - l_F = \frac{1}{a\,A}\,\mathrm{Log}\,[1 + a\,E_{Mo}(v - v_F)],$$

dans laquelle l'inconnue v se calcule par approximations successives. La longueur du lit de résine se déduit ensuite de l'équation (7).

Ces calculs ont été vérifiés au cours des opérations de purification de solutions molybdiques ($Q_0 = 5$ g), ayant une concentration initiale variable en métal : nous avons utilisé une colonne de 3,4 cm² de section pour laquelle le débit d'écoulement D de l'effluent était constant et égal à 0,4 ml/cm²/mn. Après détermination graphique du coefficient a, nous avons calculé le volume de solution éluante à utiliser et la longueur optimale du lit de résine. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant.

(C_{Mo}) (M/l)	v_F (ml)	$\frac{1}{a}$ (ml)	v (ml)	l (cm)
0,26	200	65	2 250	51,0
0,43	122	32	1 530	35,2
0,52	100	24	1 330	31,1
0,77	68	22	1 275	29,9

Ce tableau indique que la colonne sera d'autant plus rentable, c'est-à-dire la plus courte et nécessitant un volume d'éluant minimum, que la solution molybdique à purifier sera plus concentrée. En pratique nous sommes obligés de limiter cette concentration $(C_{Mo})_S$ à 0,5 M/l en raison de la solubilité.

L'application de ces calculs à de grandes colonnes est aisée compte tenu que l'inverse du coefficient a est proportionnel à la charge Q_0 de la colonne.

En opérant toujours à une concentration de la solution à purifier de 0,52 M/l sur une colonne de section égale à 13,8 cm^2 dont le débit D demeure constant ($D = 0,4 ml/cm^2/mn$), la longueur de la colonne et le volume d'éluant calculés en fonction de la charge Q_0 en métal sont indiqués dans ce tableau.

Q_0 (g)	25	35	35
v (l)	6,6	10	13,6
l (cm)	34	60	78

En opérant dans les mêmes conditions de concentration $(C_{Mo})_S$ et de débit, avec une colonne de section supérieure, on déduit facilement les valeurs correspondantes de Q_0 et de v sachant que ces grandeurs sont proportionnelles à la section A. Les valeurs correspondantes de l restent inchangées.

(*) Séance du 20 décembre 1971.

(1) (*a*) G. Lorang, Vu Quang Kinh et J. P. Langeron, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 284; (*b*) G. Lorang, *Thèse de Doctorat de 3e Cycle*, Paris, 1971.

(2) G. Lorang et Vu Quang Kinh, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1442.

(3) B. Trémillon, *Les séparations par les résines échangeuses d'ions*, Gauthiers-Villars, Paris, 1965.

Centre d'Études
de Chimie métallurgique
du C. N. R. S.,
15, rue Georges-Urbain,
94-Vitry-sur-Seine,
Val-de-Marne.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la nitruration du diborure de zirconium.* Note (*) de MM. **Jean-Yves Cantarel** et **Gérard Montel**, présentée par M. Georges Chaudron.

Il se forme par réaction à 1300°C entre le diborure de zirconium et l'azote ou l'ammoniac soigneusement déshydratés et désoxygénés, des boronitrures de zirconium de formule ZrB_xN_{1-x} dont les paramètres cristallographiques et les compositions chimiques ont été déterminés. L'oxydation de ces solides à l'air conduit à des produits différents selon que l'on se place à basse ou à haute température. Par ailleurs ces boronitrures présentent une grande résistance à l'attaque acide.

Le diagramme ternaire zirconium-bore-azote a été établi à 1 500°C par H. Nowotny, et E. Rudy et F. Benesovsky [(1), (2)] en mettant en œuvre une réaction de synthèse à l'état solide entre le zirconium, le bore et le nitrure de bore à l'état pulvérulent. On sait ainsi qu'il existe à cette température un domaine homogène correspondant à des solides de composition ZrB_xN_{1-x} où x varie de 0 à une valeur sensiblement égale à 1 et dont le réseau est cubique de type NaCl. La substitution progressive de l'azote par le bore se traduit par une augmentation du paramètre a de la maille.

Nous avons étudié les possibilités de formation de phases ternaires analogues par réaction entre le diborure de zirconium en poudre et l'azote ou l'ammoniac aux environs de 1300°C.

La sensibilité du diborure de zirconium à l'action des gaz oxydants nous a conduit à réaliser une purification poussée des gaz nitrurants. L'azote a été désoxygéné par passage dans une solution aqueuse de pyrogallate de potassium, et déshydraté à l'aide d'un piège à neige carbonique. L'ammoniac dont la seule impureté oxydante est la vapeur d'eau, a été déshydraté par distillation de l'ammoniac liquide à une température inférieure à — 22°C : le diagramme d'équilibre eau-ammoniac indique en effet qu'à cette température l'ammoniac gazeux en équilibre est pratiquement exempt de vapeur d'eau (3).

TABLEAU

Paramètres cristallographiques des boronitrures de zirconium obtenus dans différentes expériences

Nature du gaz nitrurant	Durée du traitement à 1300°C (h)	Paramètre a (Å)
Azote	88	$4{,}58_3$
	100	$4{,}58_4$
Ammoniac	40	$4{,}58_9$
	40	$4{,}59_1$
	40	$4{,}58_5$
	64	$4{,}58_8$

En atmosphère d'azote purifié les traitements ont été réalisés à 1 300°C et ont duré de 40 à 140 h. Dans ces conditions il se forme lentement du nitrure de bore et du boronitrure de zirconium. Nous avons caractérisé le nitrure de bore par spectrographie infrarouge à l'aide de ses bandes à 810 et 1380 cm^{-1} (4). Les boronitrures de zirconium ont été identifiés par leur spectre de rayons X.

En atmosphère d'ammoniac la réaction est beaucoup plus rapide : on observe que la moitié du diborure de zirconium est transformé en boronitrure de zirconium aprés 40 h de traitement dans l'ammoniac alors qu'il faut environ 80 h pour obtenir le même résultat en présence d'azote. En outre l'ammoniac conduit à la formation de boronitrures de zirconium

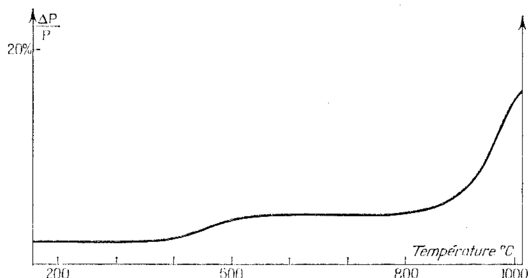


Fig. 1. — Courbe thermogravimétrique de l'oxydation à l'air d'un boronitrure de zirconium.

exempt de nitrure de bore; le bore en excès est en effet entraîné sous forme de boranes dont la formation est rendue possible par la décomposition de l'ammoniac en azote et hydrogène lors de la réaction de nitruration. Il en résulte que le traitement du diborure de zirconium par l'ammoniac à 1300°C permet d'obtenir des boronitrures de zirconium pratiquement purs.

Les paramètres cristallographiques des boronitrures de zirconium obtenus avec l'azote ou l'ammoniac sont rapportés dans le tableau.

Ces paramètres sont comparables aux paramètres déterminés par Nowotny, Rudy et Benesovsky, qui sont compris entre $4{,}57_6$ et $4{,}64_7$. On peut remarquer que les paramètres obtenus quand les réactions de nitruration sont menées en atmosphère d'azote sont en général inférieurs à ceux des boronitrures obtenus en présence d'ammoniac. En se référant aux résultats des auteurs précédents, on peut déduire des paramètres rapportés dans le tableau, que les boronitrures qui ont été obtenus ont une formule approximative comprise entre $ZrB_{0,1}N_{0,9}$ et $ZrB_{0,3}N_{0,7}$.

La vérification de ces compositions par l'analyse chimique présente de nombreuses difficultés; les dosages par fusion alcaline ne permettent pas de dosage précis; par ailleurs, les boronitrures offrent une très grande résistance à l'attaque acide.

Cette résistance à l'attaque acide nous a semblé constituer une propriété intéressante, Nous avons ainsi constaté que les boronitrures sont insolubles dans l'acide chlorhydrique 12 et 1 N à froid ou à chaud, l'acide nitrique concentré (11,4 N) à chaud, le mélange sulfonitrique et l'eau régale à chaud. De même l'acide perchlorique à l'ébullition prolongée ne dissout pas complètement les boronitrures alors qu'il dissout le diborure de zirconium. En fait, tous les essais de dissolution dans les milieux oxydants conduisent à la formation de zircone et de nitrure de bore.

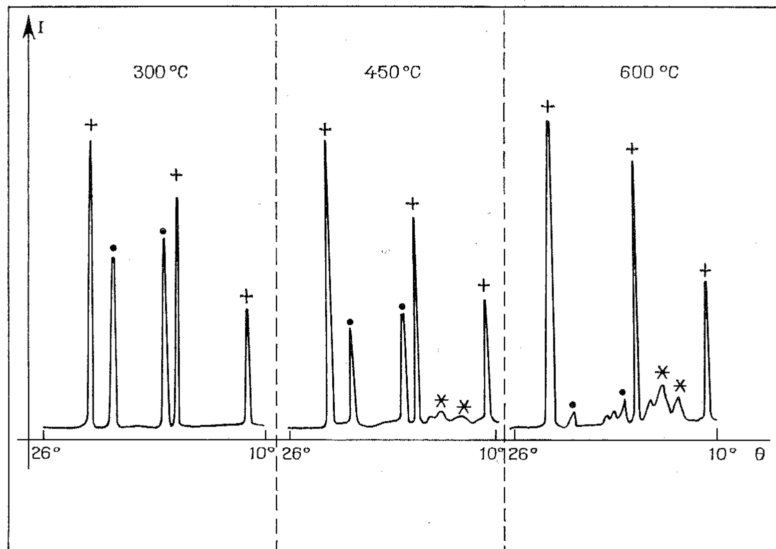


Fig. 2. — Étude par diffraction des rayons X de l'oxydation d'un boronitrure de zirconium. L' angle θ de diffraction est compris entre 10 et 26°
+ diborure de zirconium; • boronitrure de zirconium; ⋆ zircone monoclinique.

On peut penser qu'ils constituent une couche protectrice à la surface du boronitrure. Cette hypothèse est confirmée par l'aptitude que présente l'acide fluorhydrique à 40 % à dissoudre les boronitrures de zirconium; seul en effet cet acide permet de dissoudre la zircone.

L'oxydation des boronitrures de zirconium a été étudiée par thermopesée et par diffraction des rayons X sur chambre chauffante entre 20 et 1000°C à l'air. On voit sur la courbe de thermopesée (*fig.* 1) qu'il se produit une oxydation lente entre 450 et 700°C et une oxydation plus rapide au-dessus de 800°C. Aux températures inférieures à 700°C l'oxydation conduit à une formation de zircone monoclinique et de nitrure de bore (*fig.* 2); à cet égard l'oxydation des boronitrures se différencie nettement de celle du diborure de zirconium qui conduit, comme l'a montré A. Lebugle [5], à une formation de zircone amorphe stabilisée par l'oxyde

borique. Le nitrure de bore a été mis en évidence par spectrographie infrarouge.

Aux températures supérieures à 800°C, on observe toujours la formation de zircone monoclinique, mais il se forme de l'oxyde borique à la place du nitrure de bore : l'oxyde borique a pu être identifier par spectrographie infrarouge à l'aide des bandes à 920, 1020, 1090, 1450 et 3 300 cm^{-1}.

Dans une atmosphère d'argon très pauvre en oxygène un phénomène d'oxydation lente a été observé à 1000°C. Il conduit à la formation de zircone et de nitrure de bore. On peut donc penser que lors de l'oxydation il se forme d'abord du nitrure de bore qui conduit par oxydation à l'oxyde borique.

(*) Séance du 15 novembre 1971

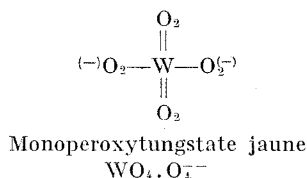
(1) H. Nowotny, E. Rudy et F. Benesovsky, *Mh. Chem.*, 91, 1960, p. 963-974.
(2) E. Rudy et F. Benesovsky, *Mh. Chem.*, 92, 1961, p. 430-441.
(3) P. Pascal, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, X, 1962, p. 121.
(4) F. A. Miller et C. H. Wilkins, *Anal. Chem.*, 24, 1952, p. 1253-1294.
(5) A. Lebugle, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 546.

Institut National Polytechnique de Toulouse, Laboratoire de Physicochimie des Solides et des Hautes Températures, Équipe de Recherche associée au C. N. R. S., 38, rue des Trente-Six Ponts, 31-Toulouse, Haute-Garonne.

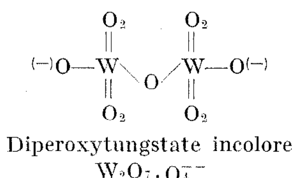
CHIMIE MINÉRALE. — *Un peroxytungstate d'un type nouveau.* Note (*) de Mlle **Françoise Chauveau** et M. **Pierre Souchay** (1), présentée par M. Georges Chaudron.

Un nouveau peroxytungstate a été mis en évidence en solution vers pH 2,5. Son sel de tétraméthylammonium a été isolé et analysé; il correspond à la formule $[W_{12}O_{39}.\underline{O}]$ $[N-(CH_3)_4]_6$, 4 H_2O ($\underline{O}$ désignant un oxygène peroxydique). Ses propriétés montrent qu'on doit le considérer comme un peroxymétatungstate. C'est un exemple digne de remarque d'une espèce présentant les caractères à la fois de polyanion et de composé peroxy.

Jusqu'à présent, les deux variétés de peroxytungstates connues étaient :



Monoperoxytungstate jaune
$WO_4.\underline{O}_4^{--}$



Diperoxytungstate incolore
$W_2O_7.\underline{O}_4^{--}$

On obtient le premier par action de l'eau oxygénée sur les solutions de tungstate WO_4^{--} (il est stable vers pH 7-8) et le second de la même manière, mais en acidifiant de plus par 1 mole d'acide par mole WO_4^{--} (il est stable vers pH 4,5-6) (3).

Cependant, Jahr (4) avait remarqué que dans une solution de tungstate et d'eau oxygénée acidifiée, l'oxygène actif mettait très longtemps à disparaître complètement, ce qui laissait supposer l'existence de peroxytungstates acides plus stables.

Afin de préciser ces faits, nous ajoutons vers pH 2,5 un excès de H_2O_2 ($H_2O_2/W > 2$) à une solution de tungstate Y (5) (celui-ci a été choisi parce que c'est le type de polytungstate le plus labile dans ces conditions). On observe la décomposition du tungstate Y et la formation assez rapide de $W_2O_7.\underline{O}_4^{--}$.

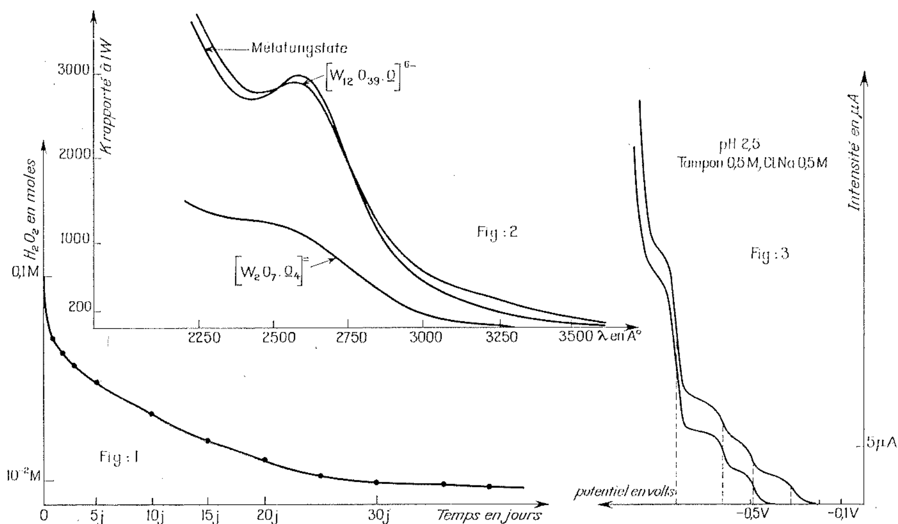
Le mécanisme de la réaction sera étudié plus en détail ultérieurement; on peut cependant affirmer, dès maintenant, que l'ordre de la réaction est 1 par rapport au tungstate Y, et pratiquement de 0 par rapport à l'eau oxygénée. Enfin, ayant fait varier le pH (de 2,43 à 3,61) en opérant dans différents tampons, on a observé que la vitesse était proportionnelle à la concentration des ions OH^-.

En remplaçant l'eau oxygénée par d'autres réactifs susceptibles de donner des complexes avec le tungstène tels que les phosphates et les tartrates de sodium, on trouve qu'à conditions égales, la vitesse est identique, quel que soit le réactif opposé au tungstate Y.

On en conclut que l'étape déterminante commune à ces réactions est une décondensation de Y, qui correspondrait sans doute à la formation

de paratungstate A, très réactif, et dont la vitesse serait proportionnelle aux concentrations d'ions OH^- et tungstate Y.

En partant d'une solution initiale de tungstate Y, 10^{-2} en W et 0,1 M en H_2O_2, $W_2O_7.O_4^{--}$ est complètement formé au bout de 24 h; H_2O_2 en excès se décompose ensuite lentement (*fig.* 1). Dès que sa concentration devient inférieure à 2.10^{-2} M, une légère teinte jaune se développe au sein de la solution pour atteindre un maximum d'intensité au bout d'un mois.



La solution alors diluée dans un tampon de pH 2,5 présente un polarogramme qui ne peut être attribué à aucun isopolytungstate connu jusqu'à présent. Ces deux phénomènes caractérisent l'apparition d'un nouveau peroxytungstate.

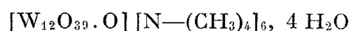
Si l'on part d'un mélange $WO_4^{--} + H_2O_2$ de mêmes concentrations initiales en W et H_2O_2, acidifié à pH 2,5, le résultat final est le même; si les proportions sont telles que l'on ait $1/10 < H_2O_2/WO_4 = < 1/5$, on observe la formation immédiate de ce nouveau peroxytungstate; celle-ci se poursuit lentement pendant 2 jours sans toutefois dépasser 70 % du W total à cause de la formation simultanée de métatungstate et ψ-métatungstate ne réagissant pas par la suite sur H_2O_2. Le rendement est d'autant plus élevé que la concentration en W est plus importante.

Il est probable que ce peroxytungstate se forme en grande partie à partir du paratungstate A très réactif, apparaissant soit dans le mélange $WO_4^= + H_2O_2$ immédiatement après l'addition d'acide, soit au cours de la décomposition Y du peroxytungstate incolore dont la présence a été décelée dans les premières heures de la réaction et non pas directement à partir de ce dernier.

Préparation du sel de tétraméthylammonium. — Il est obtenu par précipitation, par 200 g de $N(CH_3)_4Br$, de 500 ml d'une solution W, 5.10^{-2} M; H_2O_2, $1{,}25.10^{-2}$ M de pH 2,5 ayant préalablement évolué 3 jours à température ambiante.

Le peroxytungstate apparaît très rapidement sous forme d'un précipité pulvérulent jaune citron qui est recueilli et séché avec précautions.

Les analyses conduisent à la formule



$$[W_{12}O_{39}.\underline{O}]\,[N-(CH_3)_4]_6,\ 4\,H_2O$$

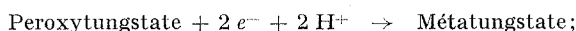
qui est celle d'un métatungstate [6] avec un oxygène actif.

Il est bon de noter, cependant, que ce produit ne peut être obtenu par action directe de l'eau oxygénée sur un métatungstate.

Propriétés des ions correspondants en solution. — Quoique l'espèce étudiée soit colorée en jaune, son spectre est très voisin de celui du métatungstate comme le montre la figure 2 où est représenté également le spectre de $W_2O_7\underline{O}_4^{--}$.

— Le polarogramme ne diffère de celui du métatungstate [7] que par l'existence d'une vague supplémentaire plus positive, correspondant à la réduction de l'oxygène actif (*fig.* 3), lequel a été par ailleurs dosé chimiquement.

Ainsi à pH 2,5, des quatre vagues de $E_{1/2}$ successifs — 0,32, — 0,49, — 0,625 et — 0,83 V, les trois dernières sont identiques à celles du métatungstate et la première (2 F) correspond manifestement à la réduction



$$\text{Peroxytungstate} + 2\,e^- + 2\,H^+ \rightarrow \text{Métatungstate};$$

elle présente les caractères habituels des vagues de diffusion irréversibles [8].

Les $E_{1/2}$ des 2e, 3e et 4e vagues sont déplacées vers les pH plus négatifs lorsque croît le pH, de la même façon que ceux du métatungstate [7]; par contre, le $E_{1/2}$ de la première n'est pas affecté par le pH, il s'ensuit qu'en milieu acide, cette vague devient difficilement distincte de la seconde.

Le polarogramme peut être effectué jusqu'en milieu HCl 8 M, on observe seulement un décalage du courant par rapport au polarogramme du métatungstate [9], qui correspond à la réduction de l'oxygène actif.

— La stabilité est comparable à celle du métatungstate : résistance aux acides concentrés, pas de réaction avec la pyrocatéchine ni avec le mélange phosphovanadique [10].

Entre pH 2 et 4,5, il se transforme lentement et directement en métatungstate (temps de demi-réaction : 15 jours à 20°), avec évolution de O_2, réaction non réversible; c'est pourquoi ce peroxymétatungstate ne catalyse pas la réduction de l'eau oxygénée, contrairement à $W_2O_7.\underline{O}_4^{--}$, d'après nos observations polarographiques.

La réaction $[W_{12}O_{39}.\underline{O}]^{6-} \xrightarrow{H_2O_2} [W_2O_7.\underline{O}_4)^{=}$ peut avoir lieu à température ordinaire très lentement et très partiellement, même sous l'action d'un excès important d'eau oxygénée.

A pH > 5, le peroxymétatungstate se décompose lentement en paratungstate A (susceptible de donner un peu de peroxytungstate incolore avec H_2O_2 libérée) évoluant ensuite de la manière habituelle.

Nous n'avons pu mettre en évidence d'autres variétés d'ions peroxytungstiques en dehors des deux autres variétés déjà connues, en modifiant le mode opératoire (pH allant de 2,5 à 3,5 et rapport H_2O_2/W variable dans la solution de départ).

(*) Séance du 8 décembre 1971.

(1) Avec la collaboration technique de Mme Mireille Morel.

(2) Rosenheim, Hakhi et Krause *Z. anorg. allgem. Chem.*, 209, 1932, p. 188.
(3) Biehler, *Ann. Chim.*, (12), 2, 1947, p. 489.
(4) Jahr et Lother, *Chem. Ber.*, 71 B, 1938, p. 894 et 903.
(5) F. Chauveau, M. Boyer et B. Le Meur, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 479.
(6) O. Glemser, W. Holznagel, W. Holtje et E. Schwarzmann, *Z. Naturforsch*, 206, 1965, p. 725-746.
(7) P. Souchay et J. P. Launay, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1354.
(8) Heyrovsky, *Principles of Polarography*, Academic Press, New-York and London, p. 241.
(9) C. Tourné, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1967, p. 3197.
(10) B. Le Meur et F. Chauveau, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, no 12, 1970, p. 3834.

Laboratoire de Chimie IV,
associé au C. N. R. S. no 146,
Faculté des Sciences de Paris,
8, *rue Cuvier,*
75-*Paris,* 5e.

CHIMIE MINÉRALE. — *Comportement de certains flux dans la préparation de monocristaux d'oxyde de zinc.* Note (*) de M. **Roger Bouaziz** et Mlle **Catherine Gicquel**, présentée par M. Georges Champetier.

La recherche d'un flux pour la préparation de monocristaux d'oxyde de zinc a nécessité l'établissement des binaires faisant intervenir $PbCl_2$, PbF_2 et $Na_2Mo_2O_7$. Dans les deux premiers cas, les seuls points invariants observés dans les diagrammes sont deux eutectiques ayant respectivement pour coordonnées : 482°C-6 % en poids de ZnO d'une part, et 727°C-3,6 % en poids de ZnO d'autre part. Le binaire ZnO-$Na_2Mo_2O_7$ révèle par contre l'existence de deux molybdates doubles : $Na_2ZnMo_2O_8$ (deux variétés cristallines) et $Na_2Zn_2Mo_2O_9$.

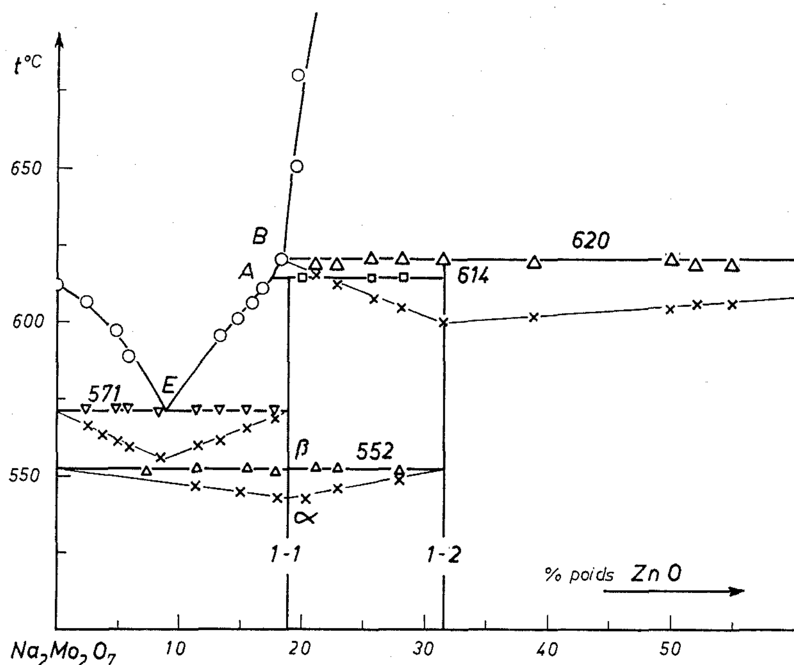
Les équilibres entre phases condensées ont été établis par analyses thermiques directe et différentielle recoupées par des études dilatométrique et radiocristallographique.

Le binaire ZnO-$PbCl_2$ a été dressé ici pour la première fois jusqu'à des concentrations atteignant 50 % en poids de ZnO. Seul un équilibre eutectique se manifeste à 482°C; la composition du liquide eutectique précisée par calorimétrie de l'invariant est de 6 % en poids d'oxyde. Des mélanges titrant 19 % ZnO portés à 900°C ont donné, lors du refroidissement du liquide (15° $C.h^{-1}$), des monocristaux aciculaires transparents atteignant le millimètre.

Nielsen et Dearborn [1] ont donné une esquisse du diagramme ZnO-PbF_2; nos résultats confirment ce travail. Le liquide eutectique se situe cependant à 727°C pour une composition de 3,6 % en poids de ZnO. Le fluorure de plomb montre, lors des études thermique et dilatométrique, une seule allotropie cristalline qui semble monotrope à la température de 345°C : la variété orthorhombique se transforme irréversiblement en la variété cubique [2]. L'existence d'une ou plusieurs variétés cristallines pour PbF_2 a fait l'objet de nombreuses études [[3] à [7]]. Il faut mentionner la formation, après chauffage vers 600°C en présence de traces de vapeur d'eau, de l'oxyfluorure Pb_2OF_2 qui se manifeste par un phénomène endothermique à 450°C sur les courbes d'ATD.

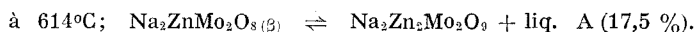
Le diagramme des équilibres ZnO-$Na_2Mo_2O_7$ (*fig.*) a été établi jusqu'à des teneurs renfermant 55 % en poids de ZnO. L'étude des mélanges obtenus, après fusion des constituants de départ et dosage par complexométrie, conduit à l'existence de deux molybdates doubles :

— le composé $Na_2ZnMo_2O_8$ ou (1-1) présente deux variétés cristallines; la transformation réversible, mise en évidence par ATD et dilatométrie, s'établit à 552°C. La forme basse température (α), de symétrie



△, ▽, □ phénomènes invariants; × longueurs de palier; ○ fins de fusion.

orthorhombique, a été décrite dans une Note précédente ([8]). La forme haute (β) donne lieu à la péritexie :



à 614°C; $Na_2ZnMo_2O_{8\,(\beta)} \rightleftharpoons Na_2Zn_2Mo_2O_9$ + liq. A (17,5 %).

Les distances réticulaires de cette variété (β) obtenues sur un cliché de rayons X à haute température (chambre Guinier-Lenné) sont portées dans le tableau.

Diagramme Debye-Scherrer du composé $Na_2ZnMo_2O_8$, *forme haute température* (β)

$6,88_2$ (f);	$5,82_4$ (f);	$3,98_3$ (f);	$3,95_7$ (m);	$3,74_3$ (f);
$3,45_0$ (F);	$3,13_4$ (f);	$2,97_6$ (f);	$2,94_7$ (f);	$2,80_7$ (F);
$2,79_4$ (TF);	$2,60_8$ (F);	$2,57_9$ (F);	$2,45_9$ (TF);	$2,29_6$ (F);
$2,44_4$ (F);	$2,11_7$ (m);	$1,95_1$ (m);	$1,94_3$ (F);	$1,93_5$ (tf);
$1,89_7$ (m);	$1,84_5$ (m);	$1,61_5$ (F);	$1,54_0$ (f);	$1,46_7$ (F);
$1,40_9$ (m);	$1,37_4$ (TF);	$1,36_7$ (m);	$1,34_9$ (m);	$1,32_4$ (m).

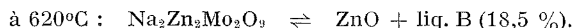
L'invariant eutectique observé correspond à l'équilibre :



à 571°C : $Na_2Mo_2O_7 + Na_2ZnMo_2O_{8\,(\beta)} \rightleftharpoons$ liq. E (9 %).

— le composé $Na_2Zn_2Mo_2O_9$ ou (1-2), signalé dans une Note ([8]) avec une symétrie rhomboédrique est en équilibre avec l'oxyde ZnO dans un

large domaine de concentrations. Il se décompose en conduisant à l'équilibre péritectique suivant :



$$\text{à } 620^{\circ}\text{C} : \quad Na_2Zn_2Mo_2O_9 \rightleftharpoons ZnO + \text{liq. B } (18,5\ \%).$$

On peut, à partir de ces résultats, envisager de nombreuses substitutions dans ces molybdates doubles.

(*) Séance du 8 novembre 1971.

(1) J. W. Nielsen et E. F. Dearborn, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 1762.

(2) A. Bystrom, *Ark. Kemi Min. Geol.*, 24 A, (33), 1947, p. 1.

(3) N. H. Kolderup, *Bergens Museums Aarbook*, 2, 1924-1925, p. 18.

(4) H. Schumann, *Zentr. Miner. Geol.*, A, 4, 1933, p. 122.

(5) D. M. Roy, R. Roy et E. F. Osborn, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 37, (7), 1954, p. 300.

(6) E. P. Banashek, N. N. Patsukova et P. S. Rassonkaya, *Izvest. Sektora Fiz. Khim. Anal. Inst. Obshei Neorg. Khim. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 27, 1956, p. 223.

(7) J. Ravez, R. de Pape et P. Hagenmuller, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 240.

(8) S. Launay, C. Gicquel et R. Bouaziz, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 44.

Laboratoire de Chimie minérale,
U. E. R.
des Sciences exactes et naturelles,
Université de Rouen,
76-Mont-Saint-Aignan,
Seine-Maritime.

CHIMIE MINÉRALE. — Trans-*bis-pyridine-bis-pentacarbonylmanganate* et trans-*bis-pyridine-bis-tétracarbonylcobaltate de palladium.* Note (*) de MM. **Pierre Braunstein** et **Jean Dehand**, présentée par M. Georges Champetier.

La synthèse des *trans* Pd $py_2[Mn(CO)_5]_2$ et *trans* Pd $py_2(Co(CO)_4]_2$ est décrite. Ces nouveaux composés sont isotypes des analogues renfermant le platine. Une attribution des vibrations ν (CO) ν (M' — C) (M' = Mn, Co) et δ (M' CO) est proposée. Les fréquences $\nu^{as}_{Pd-M'}$ font apparaître que les liaisons Pd—Mn et Pd—Co sont faibles.

Les composés à liaison métal-métal *trans* Pt $py_2 M'_2$ [py : pyridine; M' : $Mn(CO)_5$, $Co(CO)_4$, $Mo(CO_3)$ π C_5H_5], et *trans* Pt py_2 Cl[$Mo(CO)_3$ π C_5H_5] sont connus ([1]).

Pour situer l'influence de l'ion métallique central sur leur préparation et leur stabilité, nous avons préparé les complexes *trans* Pd $py_2[Mn(CO)_5]_2$(I) et *trans* Pd py_2 [Co $(CO)_4]_2$ (II).

La substitution nucléophile sur des substrats *trans* carré plan contenant du palladium est beaucoup plus rapide que sur ceux contenant du platine ([2]). On obtient les produits en coulant sous atmosphère inerte 100 ml de solution dans le THF de l'anion carbonyle, préparé par réduction de 5,5 mmoles du dimère $Mn_2(CO)_{10}$ ou $Co_2(CO)_8$ sur 5 mmoles de *trans* Pd $py_2 Cl_2$ placé sur le fritté d'un tube de Schlenk. Dans le cas où l'anion est $[Mn(CO)_5]^-$ le résidu sur fritté, lavé à l'eau distillée bouillie et saturée en azote puis à l'alcool, à l'éther et séché, répond à la formule (I).

Analyse : Calculé %, C 36,67, exp. (36,6); H 1,53 (1,5); N 4,28 (4,4); Pd 16,26 (16,1).

Avec l'anion $[Co(CO)_4]^-$ le produit est plus soluble. L'évaporation du filtrat recueilli à froid laisse déposer des microcristaux verts.

Analyse : Calculé %, C 35,62, exp. (35,3); H 1,65 (1,4); N 4,62 (4,5).

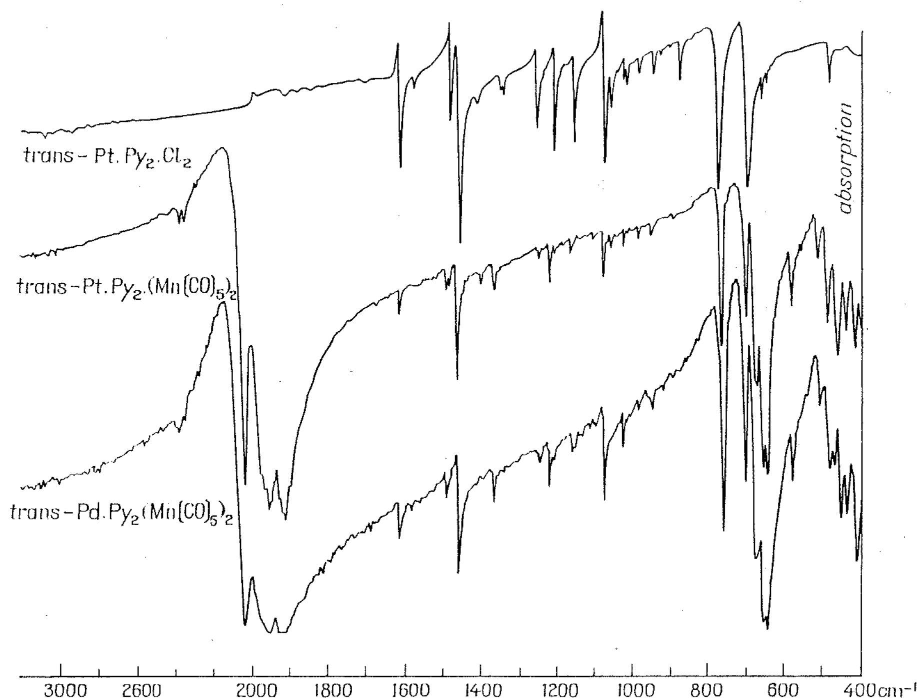
Les produits sont solubles dans $CHCl_3$, CH_2Cl_2, THF cependant, à température ordinaire, ils s'y décomposent très rapidement.

Les raies de diffraction X (cliché de poudre) ont même position et intensité que celles des composés *trans* Pt $py_2[Mn(CO)_5]_2$ (III) et *trans* Pt $py_2[Co(CO)_4]_2$ (IV) correspondants. Ils sont isotypes de ces derniers.

Les spectres infrarouges dans le domaine 400-4 000 cm^{-1} de (I) et (III) (*fig.*) ainsi que de (II) et (IV) sont similaires. Dans ce domaine se situent, avec une intensité plus faible cependant, les bandes propres à la pyridine du substrat, celles correspondant aux vibrations d'extension ν C—O, ν Mn- ou ν Co—C et de déformation δ (Mn—C—O) ou δ (Co—C—O).

— Par analogie avec le composé III ([1b]) la symétrie du composé (I) est D_{2h}.

Il est cependant admis ([3]), que l'on peut, pour indexer les spectres infrarouge et Raman en solution, appliquer au groupe Mn (CO)$_5$ une symétrie locale C_{4v}.



L'attribution des fréquences en cm^{-1} confirmé par un calcul simplifié des constantes de force ([4]) est alors pour le spectre en solution dans THF :

2 020 F, A_1 ([1]), 1965 M, B_1, 1920 f, E, A_1 ([2]).

Nous relevons dans le domaine 680-575 cm^{-1} à l'état solide (KBr) cinq bandes correspondant aux déformations δ (Mn—C—O) :

675 (F), 670 (F), 654 (TF), 643 (TF), 577 M.

Les deux premières fréquences semblent correspondre à une levée de dégénérescence du mode E qui d'après Bigorgne et Kahn ([5]) apparaît à la fréquence la plus élevée.

— Cinq bandes peuvent également être attribuées aux vibrations

ν (Mn—C) : 507 M, 483 M, 452 F, 437 F, 411 F.

La forte déformation des 4 CO équatoriaux ([1b]) rend le mode B_1 actif en infrarouge et serait responsable de la présence des cinq bandes, la symétrie étant alors $\Gamma_{C_{2v}} = 3\,A_1 + B_1 + B_2$.

Par analogie avec le composé (IV) ([1b]) la symétrie de (II) est C_{2h}. L'analyse vibrationnelle du groupe Co $(CO)_4$, en symétrie locale C_{3v} ([7]) donne

— ν (C—O) 2 020 F (A_1), 1975 M (A_1) et 1918 (E) pour la solution dans le THF;

— ν (Co—C) 490 M (E), 455 *f* (A_1) et 418 (A_1);

— δ (Co—C—O) 553 TF, 523 TF, 382 ép. et 350 tf à l'état solide (KBr ou nujol).

Les composés (I) et (II) contiennent une chaîne linéaire triatomique M'—Pd—M', M' = Mn, Co composant le squelette carré plan PdM'_2N_2 (N atome donneur de la pyridine) de symétrie D_{2h}. La vibration asymétrique ν^{as}_{Pd-N} (B_{2u}) attendue en infrarouge apparaît à 272 cm^{-1} (*f*) pour (I), 276 cm^{-1} (M) pour (II) et est peu déplacée par rapport au *trans* Pd py_2Cl_2 278 cm^{-1} (F). La vibration asymétrique $\nu^{as}_{Pd-M'}$ (B_{3u}) attendue en infrarouge apparaît avec une intensité forte à 149 cm^{-1} pour Pd—Mn, 168 cm^{-1} pour Pd—Co.

Ces valeurs sont plus faibles que celles relevées sur les spectres infrarouges des composés (III) et (IV) ([6]) renfermant le platine, ce qui indique : — le palladium étant de masse atomique plus faible — que la constante de force est plus faible.

En conclusion, les nouveaux composés *trans* Pd py_2 $[Mn(CO)_5]_2$ et Pd py_2 $[Co(CO)_4]_2$ sont isotopes des analogues renfermant le platine. La liaison métal-métal a été mise en évidence par spectroscopie infrarouge et la constante de force des liaisons Pd—Mn et Pd—Co est inférieure à celle des liaisons Pt—Mn et Pt—Co. Les composés sont beaucoup moins stables surtout en solution que les dérivés du platine. Ceci est à rapprocher de la plus grande réactivité des dérivés du Pd comparée à celle des dérivés du Pt.

(*) Séance du 8 décembre 1971.

([1]) (*a*) R. C. PEARSON et J. DEHAND, *J. Organometal. Chem.*, 16, 1969, p. 485; (*b*) D. MORAS, J. DEHAND et R. WEISS, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1471; (*c*) P. BRAUNSTEIN et J. DEHAND, *J. Organometal. Chem.*, 24, 1970, p. 497.

([2]) F. BASOLO et R. G. PEARSON, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, second edition, J. Wiley and Sons, Inc., New York, 1967, chap. V.

([3]) R. J. H. CLARK et B. C. CROSSE, *J. Chem. Soc.*, (A), 1969, p. 224; W. A. G. GRAHAM, *Inorg. chem.*, 7, 1968, p. 315.

([4]) F. A. COTTON et C. S. KRAIHANZEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 4432.

([5]) O. KAHN et M. BIGORGNE, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 792.

([6]) P. BRAUNSTEIN et J. DEHAND, *Chem. Comm.* (à paraître); P. BRAUNSTEIN, *Thèse* nº C. N. R. S. AO 6254, 1971.

([7]) D. J. PATMORE et W. A. G. GRAHAM, *Inorg. Chem.*, 6, 1967, p. 981.

Laboratoire
de Chimie de Coordination du LA 134,
Institut de Chimie, U. L. P.,
B. P. nº 296-R 8,
67-*Strasbourg, Bas-Rhin.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparations et propriétés d'un nouveau pyrochlore* $Pb_2Os_2O_6$. Note (*) de MM. **Jean-Paul Badaud** et **Jean Omaly**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude du système PbO-OsO_2 à 580°C permet de mettre en évidence le composé $Pb_2Os_2O_6$. Ce composé cristallise dans le groupe spatial $F\,d\,3\,m\,(O_h^7)$ avec $a = 10{,}371$ Å et $d_{ex}^{20°} = 10{,}5$. Il possède une conductibilité de type métallique et un paramagnétisme indépendant de la température; $Pb_2Os_2O_6$ est isotype des phases $Pb_2M_2O_{7-x}$ (avec M = Ru, Ir, Re) obtenues par Longo [1].

Nous avons étudié le système PbO-OsO_2 par analyse radiocristallographique après chauffage des échantillons à 580°C pendant 6 h. PbO étant l'oxyde du commerce, nous avons préparé OsO_2 à partir de l'osmium métallique pulvérulent selon la méthode de Ryabov [2]. Les mélanges d'oxydes PbO et OsO_2 sont broyés intimement et comprimés sous une pression de 10 t/cm². Les pastilles obtenues sont chauffées en ampoules scellées sous vide, puis trempées à l'air. Dans ces conditions, l'analyse radiocristallographique révèle l'existence d'une phase nouvelle, de composition 1 PbO-1 OsO_2, ne présentant pas de domaine de solution solide.

Cette phase est de couleur noire, son état de cristallisation doit être amélioré par une série de broyages et de recuits à 580°C, suivis de trempe à l'air, en ampoules scellées sous vide.

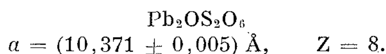
Nous avons également préparé $Pb_2Os_2O_6$ à partir du bioxyde de plomb et d'osmium métallique pulvérulent dans le rapport 1/1; l'échantillon intimement mélangé est chauffé sous forme pulvérulente dans une ampoule en verre « pyrex » remplie d'oxygène à la pression atmosphérique, puis scellée. Le volume de l'ampoule est calculé de manière à obtenir un faible excès d'oxygène lors de la formation de $Pb_2Os_2O_6$. L'ampoule est portée à 580°C, puis maintenue à cette température pendant 3 h; l'échantillon est ensuite ramené brutalement à la température ambiante. Nous avons vérifié la teneur en oxygène de la phase obtenue par analyse thermogravimétrique effectuée sous atmosphère d'hydrogène. La vitesse de chauffe est de 100°C/h, la réduction de la phase commence à 100°C et se termine à 400°C. La perte de masse constatée entre 100 et 400°C est due à la présence de 10,8 % d'oxygène. Cette étude permet donc de proposer la formule $Pb_2Os_2O_{6,0\pm0,1}$.

$Pb_2Os_2O_6$ a été également préparé à partir de PbO et OsO_2 dans un moule chauffant sous pression réalisé au laboratoire; dès 450°C $Pb_2Os_2O_6$ est obtenu, cependant la phase reste mal cristallisée.

Le spectre de poudre s'indexe dans le système cubique à faces centrées, le paramètre de maille est $a = 10{,}371 \pm 0{,}005$ Å.

La densité à 20°C, mesurée par picnométrie dans le xylène, est de 10,5 ce qui correspond pour $Pb_2Os_2O_6$ à huit motifs par maille, la densité calculée étant de 10,65. Les extinctions de raies nous permettent de proposer le

TABLEAU


$Pb_2OS_2O_6$
$a = (10,371 \pm 0,005)$ Å, Z = 8.

d_{calc}	d_{exp}	$h\ k\ l$	I_{exp}	I_{calc} (*)
5,98	–	1 1 1	–	0,2
3,667	–	2 2 0	–	0,1
3,127	2,992	3 1 1	100,0	99,8
2,994		2 2 2		
2,593	2,594	4 0 0	42,0	42,0
2,379	2,384	3 3 1	0,4	0,6
2,117	2,118	4 2 2	0,2	0,3
1,995	–	5 1 1	0,0	0,5
		3 3 3		
1,833	1,834	4 4 0	40,9	40,7
1,753	–	5 3 1	–	0,0
1,640	–	6 2 0	–	0,1
1,582	1,566	5 3 3	45,7	44,7
1,564		6 2 2		
1,497	1,497	4 4 4	11,8	12,6
1,452	–	5 5 1	–	0,0
		7 1 1		
1,386	–	6 4 2	–	0,0
1,350	–	5 5 3	–	0,1
		7 3 1		
1,296	1,297	8 0 0	5,6	6,5
1,267	–	7 3 3	–	0,1
1,222	–	6 6 0	–	0,1
		8 2 2		
1,197	1,188	5 5 5	17,5	18,9
1,189		7 5 1		
		6 6 2		
1,1590	1,1590	8 4 0	14,9	17,4
1,1384	–	7 5 3	–	0,0
		9 1 1		
1,1055	–	6 6 4	–	0,0
1,0872	–	9 3 1	–	0,0
1,0585	1,0581	8 4 4	10,7	13,8

(*) Intensité calculée pour x (paramètre de position de l'oxygène) = $0,317_5$, ce qui correspond à un facteur de reliabilité = 0,035.

groupe spatial $F\,d\,3\,m$ (O_h^7). A partir de l'étude de la structure pyrochlore de Pannetier et Lucas [3] et des résultats de Longo et coll. [4], il nous est possible de décrire la structure de $Pb_2Os_2O_6$. L'osmium étant pris pour origine $\bar{3}\,m$, le plomb se place en site 16 (d), l'osmium en site 16 (c), les oxygènes pouvant se répartir dans les sites 48 (f) et 8 (b).

Les intensités des plans diffractant sont calculées, à l'aide d'un programme écrit en Fortran [6], pour divers valeurs du paramètre de position de l'oxygène et pour un remplissage progressif des sites 48 (f) et 8 (b). Les

intensités des raies dont la somme des carrés $h^2 + k^2 + l^2$ ne diffèrent que d'une unité (qui ne sont pas discernables individuellement) sont regroupées.

Le facteur de reliabilité minimale R = 0,035 est obtenu pour $x = 0{,}317_5$. Les sites 48 (*f*) sont alors entièrement remplis, les sites 8 (*b*) sont vacants; la valeur du paramètre de position de l'oxygène $x = 0{,}317_5$ est en accord avec les valeurs limites proposées par Pannetier et Lucas (0,305-0,355) ou celles décrites par Sleight [4] (0,445-0,395) qui place un gros cation à l'origine de la maille. Le paramètre de Sleight [4] se déduit d'ailleurs de celui de Pannetier par la relation $x_S = 0{,}750 - x_P$.

Nos résultats sont en accord avec ceux de Longo [1] et implique un remplissage du site 48 (*f*) puis du site 8 (*b*), qui pour $Pb_2Ru_2O_7$, sont remplis au tiers.

La création de liaison Pb-Pb, concentrant une densité importante de charges dans les sites 8 (*b*) vacants, peut expliquer la conductivité métallique de ces composés. Mesurée à l'aide d'un pont de Thomson, dans une cellule construite au laboratoire pour la mesure de faibles résistances, $Pb_2Os_2O_6$ a une résistivité voisine de 3.10^{-4} Ω/cm. Nous devons noté que $Pb_2Os_2O_7$ préparé sous pression par Sleight [5] possède également une conductivité métallique à peine plus élevée que celle de $Pb_2Os_2O_6$, et un paramètre de maille inférieur, alors que le paramètre de $Pb_2Ir_2O_{6,5}$ ou de $Pb_2Ru_2O_{6,5}$ est supérieur à celui de $Pb_2Ir_2O_6$ ou de $Pb_2Ru_2O_6$.

$Pb_2Os_2O_6$ présente un paramagnétisme de Pauli : la susceptibilité magnétique mesurée de la température de l'azote liquide à la température ambiante est égale à $1{,}39.10^{-3}$ u. é. m./mole.

Il nous a paru intéressant de poursuivre notre étude de $Pb_2Os_2O_6$ en réalisant, dans cette structure pyrochlore déficitaire, des substitutions du type $2\ M^{2+} = M_1^{+} + M_2^{3+}$. L'étude de ces substitutions est en cours.

(*) Séance du 20 décembre 1971.

(1) J. M. Longo, P. M. Raccah et J. B. Goodenough, *Mat. Res. Bull.*, 4, 1969, p. 191.

(2) A. N. Ryabov, I. N. Gemenov et I. I. Kozhina, *Zh. Neorg. Khim.*, 13, n° 6, 1968, p. 1701.

(3) J. Pannetier et J. Lucas, *Mat. Res. Bull.*, 5, 1970, p. 797.

(4) A. W. Sleight, *Inorg. Chem.*, 7, (9), 1968, p. 1704.

(5) A. W. Sleight, *Mat. Res. Bull.*, 6, 1971, p. 775.

(6) Mlle Rebord du Centre de Calcul de l'Université de Clermont-Ferrand a bien voulu contribuer à l'élaboration de ce programme.

Service de Chimie minérale,
Laboratoire
de Chimie minérale I,
Complexe scientifique des Céseaux,
B. P. n° 45,
63-*Aubière,*
Puy-de-Dôme.

CHIMIE MINÉRALE. — *Oxydation du titane par le monooxyde d'azote.* Note (*) de MM. **Marx Azzopardi**, **Alain Galerie** et **Jean Besson**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude de l'oxydation du titane par le monooxyde d'azote, à des températures comprises entre 720 et 920°C, montre que les produits formés et la loi cinétique varient avec le degré d'avancement de la réaction. On tente d'interpréter les résultats obtenus en tenant compte de la dissolution d'oxygène dans le métal, de la formation transitoire d'oxyde TiO et de l'existence de deux couches différentes d'oxyde TiO_2.

Il n'existe pas, à notre connaissance, de travaux concernant la réaction du monooxyde d'azote sur le titane.

Nous avons étudié cette réaction à des températures comprises entre 720 et 920°C et sous des pressions allant de 20 à 400 Torr. Les expériences ont été réalisées à l'aide d'une thermobalance enregistreuse à ressort de silice (type Mac Bain) [1]. Les résultats obtenus peuvent se résumer comme suit :

Les courbes de la figure 1, qui représentent le gain de masse Δm en fonction du temps de réaction, montrent l'existence de trois régimes cinétiques successifs en fonction du degré d'avancement de la réaction :

— un premier régime linéaire se poursuivant jusqu'à un degré d'avancement constant (correspondant à un gain de masse de 0,6 $mg.cm^{-2}$);

— une période intermédiaire d'allure parabolique dont la durée et la forme ne sont pas reproductibles;

— un deuxième régime linéaire qui se poursuit en général jusqu'à la fin de nos expériences sauf dans certains cas où la vitesse diminue en fin de réaction.

L'examen radiocristallographique et micrographique des produits obtenus permet de mettre en évidence une corrélation entre l'allure des courbes cinétiques et la nature des oxydes formés.

Le premier stade linéaire correspond à la formation de l'oxyde TiO (variété cubique faces centrées) et à la dissolution d'oxygène dans le métal se traduisant par un déplacement des pics de diffraction du titane et une variation de sa dureté.

Le ralentissement de la réaction s'accompagne de l'apparition de l'oxyde TiO_2 (forme rutile) qui coexiste avec TiO.

Au cours de la seconde période linéaire, on décèle uniquement la présence de l'oxyde TiO_2. Celui-ci constitue deux couches distinctes, une, très mince, compacte adhérant au métal, l'autre externe plus épaisse, poreuse et se détachant facilement.

Nous avons d'autre part étudié l'influence de la température et de la pression du gaz sur la vitesse des deux régimes linéaires. Pour le premier,

l'énergie d'activation de la réaction a une valeur de 50 kcal.mole^{-1}, analogue à celle mentionnée pour l'oxydation du titane par l'oxygène [(2), (3)]. Au cours de cette période, la vitesse d'oxydation est fonction linéaire de la pression du monooxyde d'azote comme le montrent les courbes de la figure 2.

Pour le deuxième stade linéaire, l'énergie d'activation vaut encore 50 kcal.mole^{-1}, mais la pression du gaz est sans influence sur la vitesse.

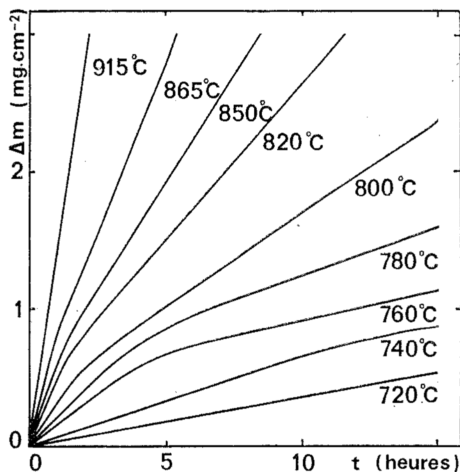


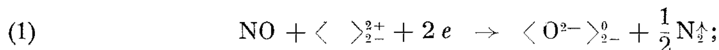
Fig. 1

Enfin, des expériences annexes montrent que l'oxyde TiO, mis en présence de monooxyde d'azote à des températures comprises entre 700 et 900°C, se transforme avec une vitesse notable en oxyde TiO_2.

Ces résultats permettent d'envisager les mécanismes suivants :

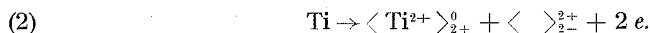
1° Au cours du premier stade linéaire, les réactions interfaciales peuvent être écrites en utilisant la formulation des défauts de réseau proposé par l'un de nous (4) :

— à l'interface externe :



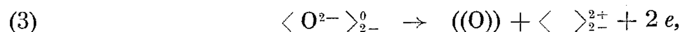
(1) $$NO + \langle\ \ \rangle_{2-}^{2+} + 2e \rightarrow \langle O^{2-}\rangle_{2-}^{0} + \frac{1}{2}N_2\uparrow;$$

— à l'interface interne :



(2) $$Ti \rightarrow \langle Ti^{2+}\rangle_{2+}^{0} + \langle\ \ \rangle_{2-}^{2+} + 2e.$$

Mais, du fait de la solubilité de l'oxygène dans le métal, il s'y ajoute, au contact Ti/TiO une réaction de passage des ions O^{2-} dans le métal, que l'on peut formuler :



(3) $$\langle O^{2-}\rangle_{2-}^{0} \rightarrow ((O)) + \langle\ \ \rangle_{2-}^{2+} + 2e,$$

en notant ((O)) un atome d'oxygène en solution dans le métal.

La création supplémentaire de lacunes $\langle\ \rangle_{2-}^{2+}$ qui en résulte augmente le flux de diffusion de ces lacunes au sein de l'oxyde. La fraction de recouvrement en molécules NO à la surface de l'oxyde reste alors voisine de zéro et, dans ces conditions, l'oxyde TiO ne peut pas se transformer en TiO_2.

La loi linéaire obtenue au cours de cette période doit être attribuée à un mécanisme interfacial. L'influence linéaire de la pression (*fig.* 2) permet de penser que le processus limitant peut être la sorption des molé-

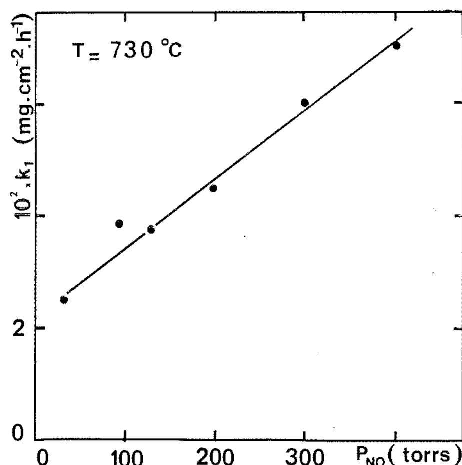


Fig. 2

cules NO sur la surface de l'oxyde. On notera cependant que la théorie (5) prévoit dans ce cas une vitesse proportionnelle à la pression. Il n'est donc pas exclu que la loi observée soit due à un régime mixte plutôt qu'à un régime pur de sorption.

2° A un certain moment, la diffusion de l'oxygène atteint le cœur de l'échantillon métallique, ce qui est confirmé par les études de microdureté. La solubilisation de l'oxygène dans le métal diminue alors notablement; le flux de diffusion des lacunes dans la couche d'oxyde TiO diminue parallèlement tandis que la fraction de recouvrement superficielle augmente. L'oxydation du monooxyde TiO peut se produire et l'oxyde TiO_2 apparaît. Au cours de cette période transitoire, la loi cinétique est évidemment irrégulière.

3° Enfin, l'aspect micrographique des produits obtenus pendant la deuxième période linéaire (une couche d'oxyde TiO_2 mince compacte, recouverte d'une couche poreuse) conduit à penser que la cinétique linéaire observée alors résulte d'un processus de diffusion à travers une couche

compacte d'épaisseur constante. Un tel processus, d'abord envisagé par Loriers (6), conduit bien à une loi linéaire sans influence de la pression.

Au total, si le mécanisme proposé pour expliquer la première loi linéaire reste incertain, les hypothèses avancées rendent bien compte des résultats expérimentaux.

(*) Séance du 20 décembre 1971.

(1) J. P. Santon, *Thèse Dr. Ing.*, Grenoble, 1965.
(2) M. M. Davies et C. E. Birchenall, *Trans. A. I. M. E.*, 191, 1951, p. 877.
(3) P. Kofstad, P. B. Anderson et O. Krudtaa, *J. Less Common Metals*, 3, 1961, p. 89.
(4) J. Besson, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 937.
(5) J. Besson et P. Sarrazin, *J. Chim. Phys.*, 65, 1968, p. 1957.
(6) J. Loriers, *Rev. Metall.*, 49, 1952, p. 801.

École d'Électrochimie
et d'Électrométallurgie,
Laboratoire de Chimie minérale,
Domaine Universitaire,
38-Saint-Martin d'Hères,
Isère.

CHIMIE MINÉRALE. — *Isolement et étude de nouveaux complexes du béryllium.* Note (*) de MM. **A. G. Galinos, D. M. Kaminaris** et **A. D. Papadimitriou**, présentée par M. Gaston Charlot.

Ces recherches concernent la préparation d'un acide halogéné complexe du béryllium, inconnu jusqu'à présent et de son sel pyridinique ainsi que son analyse spectroscopique infrarouge.

L'existence de composés $BeCl_2.2\,Et_2O$ et $BeBr_2.2\,Et_2O$ avait été signalée depuis longtemps [(1), (2)]; ces corps forment des cristaux respectivement du système hexagonal et monoclinique et fument à l'air à cause de l'hydrolyse.

Il est aussi connu depuis longtemps que la pyridine, l'aniline, etc., forment des composés de coordination avec les halogénures du béryllium sous forme de cristaux blancs, très hygroscopiques, très solubles dans l'eau avec dégagement de chaleur et décomposition simultanée [(3) à (7)].

Des composés de bromure de béryllium avec l'ammoniaque et d'autres coordinats neutres ont été également signalés [(8) à (13)].

Nous avons préparé et étudié antérieurement plusieurs acides halogénés complexes entre autres deux du béryllium (14).

Nous rapportons dans la présente Note la préparation d'un acide complexe du béryllium, de formule $H(BeBr_3).2\,Et_2O$, et de son sel avec la pyridine, ainsi que quelques-unes de leurs propriétés.

Partie expérimentale. — Dans l'éther anhydre, saturé de gaz bromhydrique desséché, on ajoute de petits fragments de béryllium métallique chimiquement pur. On observe un vif dégagement d'hydrogène avec dissolution spontanée du métal et une élévation de la température de la solution. 2 h après on sépare le métal qui n'a pas réagi et on observe deux couches : l'inférieure, de consistance huileuse et de couleur jaune clair, est constituée par le complexe recherché, la supérieure est constituée par l'éther bromhydrique.

Après séparation et centrifugation, la couche inférieure est soumise à un épuisement sous vide, afin d'éliminer complètement l'éther retenu. Le produit ainsi obtenu est séché dans un courant d'azote. Toutes les manipulations ont été effectuées dans une boîte à gants.

L'analyse du produit obtenu suivant les méthodes classiques a donné les résultats suivants :

H	1	Br	2,98
Be	1	Et_2O	2,07

La quantité d'éther contenu répond alors bien à la formule : $H(BeBr_3).2\,Et_2O$.

Ce complexe peut être encore préparé par étherhydrohalogénation du bromure anhydre de béryllium dans l'éther anhydre, saturé de HBr ([15]).

Le complexe préparé est d'une consistance huileuse, de couleur jaune clair, soluble dans les solvants polaires (nitrobenzène, nitrométhane) et insoluble dans les solvants non polaires. Ce complexe exposé à l'air dégage du bromure d'hydrogène à cause de l'humidité de l'air. Il brûle en laissant comme résidu de l'oxyde; il conduit le courant électrique comme les électrolytes; il cristallise à — 10°C en cristaux de même composition et il réagit violemment sur l'eau.

Sa structure complexe peut être prouvée par la non formation de précipité de BeS en présence de H_2S en solution éthérée. Dans le cas de $BeCl_2$ le sulfure précipiterait aussitôt.

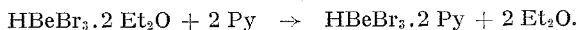
Interprétation de la structure complexe. — La stabilité de l'acide halogéné complexe éthéré peut être interprétée selon les conceptions de la liaison chimique en admettant trois sortes de liaisons, soit :

a. liaison homopolaire entre l'ion central du complexe et les ions halogène;

b. liaison hétéropolaire entre l'anion complexe et le cation complexe;

c. liaison hydrogène entre le proton et les atomes d'oxygène de l'éther, ce qui augmente considérablement le volume du proton et diminue aussi sa mobilité; il en résulte alors une augmentation de la stabilité de la molécule complexe.

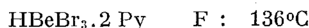
Préparation du sel pyridinique. — Selon la méthode que nous avons déjà décrite, le complexe à traiter est placé dans un ballon à trois tubulures muni d'une ampoule à décanter et d'un agitateur. La troisième tubulure est reliée, par l'intermédiaire de deux pièges successifs, à une pompe à vide. On introduit dans le ballon une quantité de pyridine en excès par rapport à la quantité théorique. L'ampoule à décanter contient l'acide $HBeBr_4$ sous forme de complexe éthéré. Celui-ci est ajouté goutte à goutte et en agitant dans le ballon. Il se produit alors une réaction violemment exothermique, accompagnée d'un dégagement de vapeurs blanches. Celles-ci se liquéfient dans le premier piège, refroidi par un mélange de glace carbonique et d'acétone; une faible partie des vapeurs se condense dans le second piège, plongé dans l'air liquide. Ces vapeurs sont constituées d'éther éthylique, qui est libéré quantitativement suivant la réaction



$$HBeBr_3.2\,Et_2O + 2\,Py \rightarrow HBeBr_3.2\,Py + 2\,Et_2O.$$

Le produit de la réaction est transféré dans un cristallisoir placé dans un dessiccateur à vide pendant 7-8 jours. L'évaporation de la pyridine en excès s'effectue par épuisement continu de ses vapeurs, et après deux recristallisations, le produit obtenu est séché sous vide pendant 10 jours.

Les cristaux jaune clair sont analysés par des méthodes classiques et répondent bien à la formule suivante :



$$HBeBr_3.2\ Py \qquad F : 136^oC$$

Les cristaux de ce sel complexe sont très hygroscopiques et dégagent une odeur de pyridine. Par fusion à 136°C, ils donnent un liquide limpide qui, par chauffage jusqu'à 200°C environ, ne se décompose pas; aucun dégagement de pyridine ou d'hydracide et aucune diminution de volume n'ont été observés. Celui-ci, par refroidissement à la température ambiante ne cristallise plus et se prend en une masse collante, qui se transforme après un jour en de longues aiguilles inodores, de couleur différente de celle du sel avant fusion et, ce qui est plus intéressant, à point de fusion supérieur.

Son point de fusion ne change pas si les cristaux ne sont pas chauffés comme auparavant : il s'agit donc, d'une transformation thermique.

Ce phénomène que nous avons décrit dans le cas des complexes analogues du Zn ([16]) serait problablement dû à la transposition d'une molécule de pyridine de la région extérieure du complexe vers la région intérieure avec remplacement simultané d'un atome d'halogène; il est de même probable que ce changement représente une transition polymorphe observée également pour le composé $BeCl_2.2\ Et_2O$. Il est aussi probable qu'il se produit un changement simultané du nombre de coordination du métal du complexe.

Spectres infrarouges. — Pour confirmer cette suggestion nous avons examiné séparément par spectroscopie infrarouge les deux sels pyridiniques complexes, à point de fusion normal et élevé. Nous observons dans le spectre du complexe à point de fusion inférieur une bande de vibration (N—H) dans la région de 2 775 cm^{-1}; il en résulte que la pyridine doit se trouver dans la région extérieure du sel complexe. Dans le spectre du complexe à point de fusion supérieur nous observons une bande plus large dans la région de 2 775 cm^{-1}, ce qui serait dû à H^+Py. D'autre part une bande de vibration (N—H) d'un genre différent se présente dans la région 3,1 ∼ 3,2 μ pour une fréquence considérablement plus élevée. Cela plaide en faveur de l'existence d'un mode de liaison de la pyridine différent du précédent, de telle sorte que la pyridine se trouverait dans la région intérieure du complexe suivant le schéma



$$H\,(BeBr_3).2\ Py — H^+Py\ (BeBr_2\ Py)\ Br^-$$

autrement dit, le composé à point de fusion inférieur se comporterait comme du bromure de pyridinium qui présente des ions pyridinium dans la région 2 775 cm^{-1} et le composé à point de fusion supérieur ne présentant plus de bandes de vibration du pyridium, mais des dépla-

cements et séparation de langues des bandes dans les régions 759, 741 et 671 cm^{-1} indiquerait probablement Be ← Py.

Des photographies de deux spectres de rayons X des composés en poudre ont indiqué qu'il s'agit de phases distinctes.

Dans un effort de détermination de l'halogène des régions intérieure et extérieure du complexe, nous avons ajouté $AgClO_4$, en solution dans l'acétone, dans une quantité pesée du composé à point de fusion élevé et également en solution dans le même solvant. Il s'est produit d'abord une turbidité et après quelques secondes il s'est formé un précipité de AgBr. Celui-ci a été séparé rapidement et il a été trouvé qu'il contient tout le brome du composé. Étant donné qu'il s'est produit une précipitation graduée de l'halogène, la vitesse de la précipitation totale présente une séparation par étapes.

(*) Séance du 20 décembre 1971.

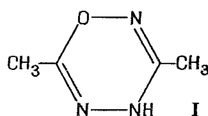
(1) ATTERBER, *Svenk. Vetensk Akad. Handl.*, 12, 1873, p. 5.
(2) R. FRICKE et HAVESTADT, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 146, 1925, p. 124.
(3) R. FRICKE et F. RUSCKHAUPT, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 146, 1925, p. 103.
(4) R. FRICKE et HAVESTADT, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 146, 1924, p. 121.
(5) R. FRICKE et O. RODE, *Z. anorg. allgem. Chem*, 163, 1927, p. 31.
(6) R. FRICKE et F. ROBKE, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 170, 1928, p. 25.
(7) R. FRICKE, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 252, 1947, p. 173.
(8) W. BILTZ, K. KLATTE et E. RAHLFS, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 166, 1927, p. 351.
(9) C. MESSERKNECHT et W. BILTZ, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 148, 1925, p. 157.
(10) W. NESPITAL, *Z. Phys. Chem.*, 16, 1932, p. 153.
(11) H. ULICH et W. NESPITAL, *Z. Electrochem.*, 37, 1931, p. 559.
(12) G. B. WOOD et A. BRENNER, *J. Electrochem. Soc.*, 104, 1957, p. 29.
(13) W. BILTZ et E. KEUNECKE, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 147, 1925, p. 131.
(14) J. MILIOTIS, A. GALINOS et I. TSANGARIS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 1413.
(15) A. G. GALINOS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 3032.
(16) A. G. GALINOS, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 19, 1961, p. 69.

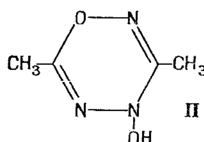
A. G. G. :
Laboratoire de Chimie minérale,
Université de Patras,
Grèce.

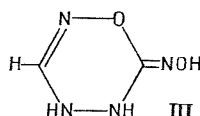
CHIMIE ORGANIQUE. — *Structure de la leukazone, une oxatriazine supposée.* Note (*) de MM. **Philippe Bassinet**, **Jean Pinson** et **Joseph Armand**, présentée par M. Georges Champetier.

Le spectre de masse et le spectre RMN de la leukazone montrent que la structure d'oxatriazine jusqu'alors admise est incorrecte; il s'agit en fait du diméthyl-3.5 oxy-4 triazole-1.2.4.

Dans la littérature, seuls trois composés sont décrits comme ayant une structure d'oxatriazine ([1]).







Nous avons repris l'étude de ces composés, les arguments avancés à l'appui de leur structure nous ayant paru insuffisants. Nous présentons les résultats concernant la leukazone considérée jusqu'à maintenant comme la diméthyl-3.6 4 H-oxatriazine-1.2.4.5 (I). Ceux relatifs aux dérivés (II) et (III) seront publiés ultérieurement.

La leukazone (F 157-158°C) est préparée selon Meyer par chauffage d'une solution aqueuse d'acide éthyl aza-urolique (IV) ou dioxime du diacétyl-1.2 azoïque : $CH_3C(NOH)N{=}NC(NOH)CH_3$ ([3]). Ce dernier composé est obtenu, avec un très faible rendement, par réduction duplicative de l'acide éthylnitrolique $CH_3C(NOH)NO_2$ [([2]), ([3])]. Nous avons également obtenu la leukazone par photochimie en exposant une solution méthanolique de (IV) à la lumière du jour.

Propriétés physicochimiques. — L'analyse centésimale (calculé %, C 42,47; H 6,20; N 37,16; trouvé %, C 42,23; H 6,54; N 37,08) et le spectre de masse à basse énergie (7,5 eV) sont en accord avec la formule $C_4H_7N_3O$. Le spectre RMN (« Varian H-A 100 ») présente un singulet de six protons ($2,26.10^{-6}$ DMSO d_6; $2,40.10^{-6}$ $CDCl_3$) et un singulet d'un proton ($8,83.10^{-6}$ DMSO d_6; $\simeq 14.10^{-6}$ $CDCl_3$) qui disparaît par addition de D_2O. Le spectre infrarouge aussi bien en solution qu'à l'état solide est mal résolu. Le spectre ultraviolet présente un épaulement à 225 nm, $\varepsilon = 2\,300$ (eau). La leukazone est un acide faible de pK $6,5 \pm 0,1$ ($t = 25$°C, $\mu \simeq 0,10$) et ne présente ni vague anodique, ni vague cathodique au polarographe entre pH 1 et pH 13. Le spectre

TABLEAU

Spectre de masse de la leukazone (LK) et du diméthyl- 3.5 *triazole-* 1.2.4 *(DMT). Abondance relative des différents pics.*

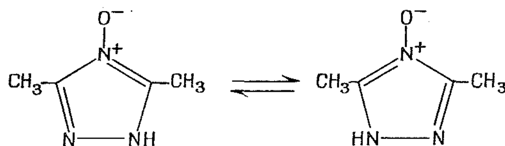
m/e	113	97	96	83	72	71	69	68	67	66
LK	68	28	7	2	2,5	2	1,5	1,8	3,5	2,5
DMT	–	51	1	1	–	–	–	–	–	–

m/e	60	59	58	57	56	55	54	53	52	51
LK	1,5	1,5	2,5	3	60	5	2,5	3	2,5	2
DMT	1	1,5	5	5,5	100	0,5	1	1	1	0,5

m/e	45	44	43	42	41	40	39	38	37	–
LK	2	4	23	100	15	11	5,5	4	2	–
DMT	1,5	2,5	16,5	18	6	3,5	3	1,5	1	–

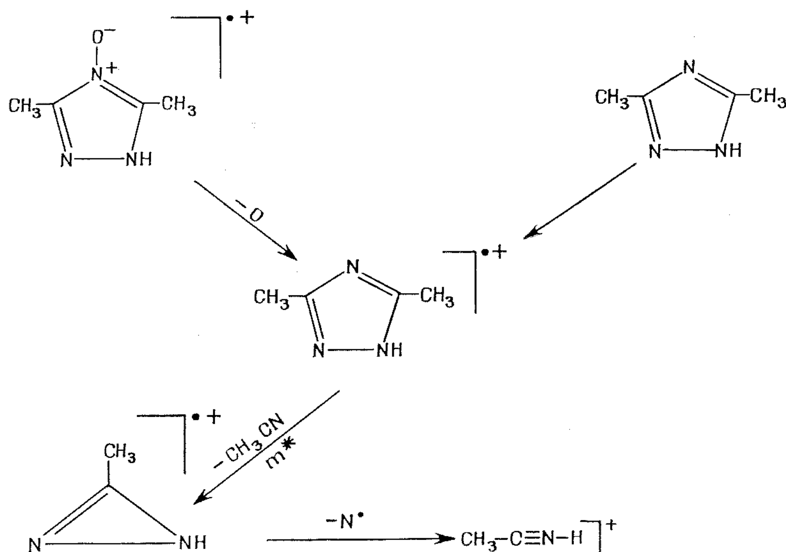
de masse a été également enregistré à 70 eV, les intensités relatives des différents pics sont reportées dans le tableau.

DISCUSSION. — Le spectre RMN montrant l'équivalence magnétique des groupes méthyles et la présence du pic M-16 en spectrographie de masse ne sont pas compatibles avec la structure (I). Nous allons montrer que la leukazone est en fait le diméthyl-3.5 oxy-4 triazole-1.2.4.



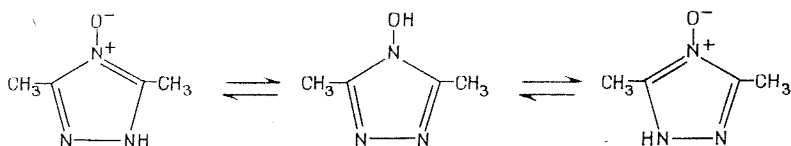
La présence d'un pic à M-16 ($m/e = 97$) s'explique facilement si l'on admet que la molécule possède un groupement N-oxyde ([4]). D'autre part, l'ion radical $(M\text{-}16)^{+}$ de la leukazone et l'ion moléculaire du diméthyl-3.5 4 H-triazole-1.2.4 [préparé selon ([5])] présentent des fragmentations analogues comme le montre le tableau. En résumé, le spectre de masse est en accord avec la formule que nous proposons. Ceci est confirmé par des travaux récents de H. Becker et J. Timpe ([6]). Ces auteurs ont en effet montré que les spectres de masse d'une série de N-oxy triazoles-1.2.4 comportant des substituants aromatiques présentent tous un pic à M-16 et que l'ion radical $(M\text{-}16)^{+}$ a des fragmentations semblables à celles de l'ion moléculaire du triazole-1.2.4 correspondant. Les pics importants à $m/e = 56$ et $m/e = 42$ observés pour

la leukazone et le diméthyl-3.5 4 H-triazole-1.2.4 sont de plus explicables par un des schémas de fragmentation proposés par [6] :



Les autres propriétés physicochimiques sont bien en accord avec la formule proposée. Ainsi le pK de la leukazone est voisin de celui (6,4) du méthyl-3 benzyl-5 oxy-4 triazole-1.2.4 [6]; de même, le déplacement chimique des groupes méthyle est très proche du δ (CH_3) du diméthyl-3.5 4 H-triazole-1.2.4 ($2,28.10^{-6}$ DMSO d_6; $2,38.10^{-6}$ $CDCl_3$) et de ceux de diméthyl-3.5 triazoles-1.2.4 substitués en 4 [7].

Remarques. — Comme il est connu [8] que l'existence d'un tautomère N-hydroxy est possible lorsqu'un N-oxyde hétérocyclique possède un groupement NH dans le cycle, nous pensons que la représentation la plus correcte de la leukazone est la suivante :



les formes N-oxy et N-hydroxy coexistant en proportions plus ou moins importantes suivant la nature du milieu.

Une étude cinétique est actuellement en cours afin d'essayer de préciser le mécanisme de formation de (I) à partir de (IV); la réaction

est d'ordre 1 dans l'intervalle de pH étudié (3-13) mais la variation du temps de demi-réaction en fonction du pH n'est pas simple.

(*) Séance du 8 décembre 1971.

(1) R. L. Mc Kee, *The Chemistry of the heterocyclic compounds* (*Five and six membered compounds with nitrogen and oxygen*, A. Weissberger, Interscience Publishers, New-York, 1962, p. 459).
(2) V. Meyer et J. Constam, *Liebigs Annalen*, 214, 1882, p. 329.
(3) J. Armand, P. Bassinet et P. Souchay, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 555.
(4) T. A. Bryce et J. R. Maxwell, *Chem. Com.*, 1965, p. 206.
(5) O. Silberrad, *J. Chem. Soc.*, 77, 1900, p. 1185.
(6) H. Becker et J. H. Timpe, *J. Präkt. Chem.*, 312, 1970, p. 615 et 869.
(7) R. Jacquier, M. L. Roumestant et P. Viallefont, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2630.
(8) A. R. Katritzky et J. M. Lagowski, *Chemistry of the heterocyclic* N-*oxides*, Academic Press, New York, Londres, 1971.

Laboratoire de Chimie IV,
Bât. F, *Université Paris VI,*
8, *rue Cuvier,*
75-*Paris,* 5e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *C-xylosylation d'un mélange orientine + homo-orientine : comparaison des produits obtenus avec les lucénines de* Vitex lucens. Note (*) de M[lle] **Marie-Louise Bouillant** et M. **Jean Chopin**, présentée par M. Georges Champetier.

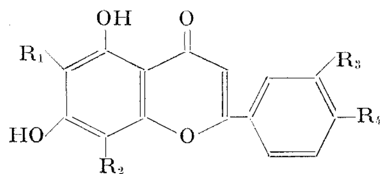
La C-xylosylation d'un mélange d'orientine et d'homo-orientine a permis d'obtenir la C-xylosyl-6 C-glucosyl-8 lutéoline et la C-glucosyl-6 C-xylosyl-8 lutéoline, dont les propriétés chromatographiques sont respectivement identiques à celles des lucénines-1 et 3 de *Vitex lucens*, de même que leur comportement vis-à-vis de l'isomérisation acide.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons montré que la C-xylosylation de la vitexine (C-glucosyl-8 apigénine) (I) conduisait à la C-xylosyl-6 C-glucosyl-8 apigénine (II), dont les propriétés chromatographiques et l'isomérisation acide étaient identiques à celles de la vicénine-1 de *Vitex lucens*.

Or, Seikel, Chow et Feldman ([2]) ont également isolé du bois de *Vitex lucens* des dérivés de la lutéoline, les lucénines, dont l'une, la lucénine-1 a pu être caractérisée par RMN ([3]) comme un di-C-glycoside-6.8.

Il était donc intéressant de voir si la C-xylosylation de l'orientine (C-glucosyl-8 lutéoline) (III) conduirait à la lucénine-1. Nous n'avons pu disposer en quantité suffisante que d'un mélange d'orientine et d'homo-orientine (C-glucosyl-6 lutéoline) (IV) extrait de *Polygonum orientale* ([3]), mais nous avions précédemment observé ([4]) la formation de petites quantités de di-C-xylosides dans la C-xylosylation de dihydroxy-5.7 flavones, ce qui permettait de penser que l'homo-orientine pourrait être xylosylée en position 8. D'ailleurs, l'hydrolyse acide nécessaire à l'élimination des O-xylosides devait de toute façon nous conduire à un mélange d'isomères.

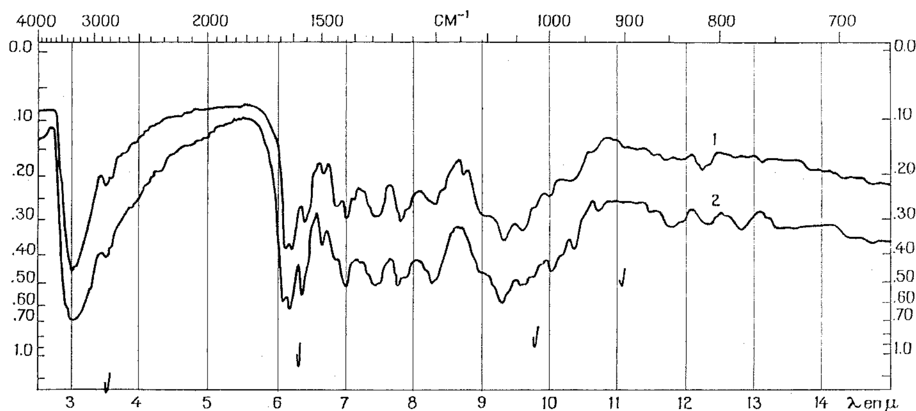
Suivant notre technique habituelle, un grand excès d'α-bromotriacétyl-2.3.4 D-xylopyrannose (25 g) a été ajouté à une solution du mélange



(I)	$R_1 = R_3 = H$,	R_2 = D-glucosyl,	$R_4 = OH$;	
(II)	R_1 = D-xylosyl,	R_2 = D-glucosyl,	$R_3 = H$,	$R_4 = OH$;
(III)	$R_1 = H$,	R_2 = D-glucosyl,	$R_3 = R_4 = OH$;	
(IV)	R_1 = D-glucosyl,	$R_2 = H$,	$R_3 = R_4 = OH$;	
(V)	R_1 = D-xylosyl,	R_2 = D-glucosyl,	$R_3 = R_4 = OH$;	
(VI)	R_1 = D-glucosyl,	R_2 = D-xylosyl,	$R_3 = R_4 = OH$.	

orientine + homo-orientine (1,2 g) dans le méthanol (200 cm³) en présence de méthylate de lithium (445 mg de lithium) à la température ordinaire.

Après 1 h de repos, le mélange réactionnel est évaporé à sec, repris par l'eau, puis extrait au butanol. La phase aqueuse contenant encore beaucoup de glycosides flavoniques est acidifiée (2 N) par addition d'acide chlorhydrique et abandonnée une nuit à température ordinaire pour hydrolyser en partie les O-xylosides formés. Elle est ensuite extraite au butanol. Les extraits butanoliques sont réunis, évaporés et hydrolysés par HCl 2 N (100 cm³) au bain-marie bouillant pendant 2 h pour éliminer complétement les O-xylosides. Les C-glycosides sont extraits au butanol



Spectres infrarouges

1 : C-xylosyl-6 C-glucosyl-8 lutéoline synthétique;
2 : Lucénine-1 de *Vitex-lucens*.

et le mélange obtenu est chromatographié sur une colonne de polyamide qui est éluée successivement par l'eau (200 cm³), le méthanol 20 % (300 cm³) et le méthanol 50 % (500 cm³) par fractions de 25 cm³, qui sont examinées par chromatographie sur papier.

Les di-C-glycosides apparaissent dans les fractions 19 à 25 et sont accompagnés dans les fractions 26 à 30, d'orientine et homo-orientine, qui sont seules présentes dans les fractions suivantes.

La fraction 20, homogène, abandonne par concentration quelques milligrammes de cristaux, F 205° (déc.), dont le spectre infrarouge est extrêmement voisin de celui d'un échantillon authentique de lucénine-1 [5] (*voir* figure).

Le spectre ultraviolet : λ_{max} 258, 271 et 351 nm (log ε 4,11, 4,12 et 4,15) (EtOH), 258 (i), 270 et 353 nm (MeOH), est déplacé par NaOAc : 272 (i), 282 et 396 nm (EtOH), 267, 282 (i) et 408 nm (MeOH), par $AlCl_3$: 265 (i), 279, 297 (i), 361 et 389 nm (EtOH), et par NaOAc + H_3BO_3 : 265 et

384 nm (MeOH). Les hydroxyles en 7, 5, 3′ et 4′ sont donc libres ([6]). Dans les mêmes conditions, la lucénine-1 donne exactement les mêmes spectres.

En chromatographie mono et bidimensionnelle sur papier « Whatman » n° 1, le produit de synthèse et la lucénine-1 sont superposables dans NaCl 3 % (R_f 0,13), AcOH 5 % (0,21), AcOH 30 % (0,55), BuOH-AcOH 27 % (1 : 1) (0,43), BEW (0,48), AcOEt-HCOOH-H_2O (10 : 2 : 3) (0,39).

La fraction 23 donne également quelques cristaux, dont le spectre ultraviolet est presque identique à celui de la fraction 20, mais dont le comportement chromatographique est différent

Le spectre ultraviolet : λ_{max} 259, 272 et 351 nm (log ε 4,18, 4,18 et 4,28) (EtOH), 258 (i), 269 et 351 nm (MeOH), est déplacé par NaOAc : 271, 282 et 395 nm (EtOH), 268, 282 (i) et 405 nm (MeOH), par $AlCl_3$: 265 (i), 279, 297 (i), 360 et 388 nm (EtOH), et par NaOAc + H_3BO_3 : 264 et 378 nm (MeOH). Les hydroxyles en 7, 5, 3′ et 4′ sont donc libres.

En chromatographie mono ou bidimensionnelle sur papier « Whatman » n° 1, ce produit est superposable à un échantillon authentique de lucénine-3 ([5]) dans NaCl 3 % (R_f 0,16), AcOH 5 % (0,26), AcOH 30 % (0,61), BuOH-AcOH 27 % (1 : 1) (0,48), BEW (0,55), AcOEt-HCOOH-H_2O (10 : 2 : 3) (0,48).

Par analogie avec les résultats obtenus dans la C-xylosylation de la vitexine ([1]), nous pouvons considérer que la fraction 20 dont les R_f sont plus faibles dans BAW et AcOH 5 % correspond à la C-xylosyl-6 C-glucosyl-8 lutéoline (V) et la fraction 23 à la C-glucosyl-6 C-xylosyl-8 lutéoline (VI).

Les fractions contenant un mélange de (V) et (VI) ont été regroupées et chromatographiées sur papier dans BuOH-AcOH 27 % (1 : 1). Les bandes correspondant à (V) et (VI) ont été éluées, mais n'ont pas fourni de cristaux. Les éluats ont été utilisés pour l'étude de l'isomérisation acide dans un mélange MeOH 20 %-HCl 4 N (1 : 1), à 100° pendant 2 h 30 mn. L'extrait butanolique est ensuite chromatographié sur papier en deux dimensions dans BuOH-AcOH 27 % (1 : 1) et dans NaCl 3 %, et le chromatogramme est comparé à celui d'un mélange des lucénines naturelles 1 à 5 ([5]).

A partir de (V) comme de (VI), les deux taches principales correspondent à (V) et (VI) qui sont donc interconvertibles.

Cependant (V) donne également naissance à une tache nette correspondant en position à la lucénine-4, contrairement à (VI). Or Seikel ([2]) a observé que la lucénine-4 se formait beaucoup plus rapidement à partir de la lucénine-1 qu'à partir de la lucénine-3.

En conclusion, la C-xylosylation d'un mélange d'orientine et d'homo-orientine nous a permis d'isoler deux composés différents, interconvertibles par chauffage en milieu acide, dont les propriétés chromatographiques sont identiques à celles des lucénines-1 et 3 de *Vitex lucens*. La lucénine-1

pourrait donc être la C-xylosyl-6 C-glucosyl-8 lutéoline (V) et la lucénine-3 la C-glucosyl-6 C-xylosyl-8 lutéoline (VI).

(*) Séance du 20 décembre 1971.

(1) M. L. Bouillant et J. Chopin, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1759.

(2) *Phytochemistry*, 5, 1966, p. 439.

(3) Dû aux Professeurs Hörhammer et Wagner.

(4) J. Chopin et M. L. Bouillant, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 331.

(5) Dû au Docteur J. W. Rowe.

(6) T. J. Mabry, K. R. Markham et M. B. Thomas, in *The systematic identification of flavonoids*, Springer Verlag, 1970, p. 41.

Laboratoire de Chimie biologique,
U. E. R. de Chimie-Biochimie,
Université Claude-Bernard, Lyon I,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne, Rhône.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du pentachlorure de phosphore sur la (+)-benzoyl-3 bornanone-2. Conformation du benzoyl-3 chloro-2 bornène-2.* Note (*) de M. **Jean Sotiropoulos**, présentée par M. Georges Champetier.

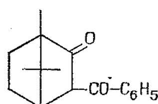
En traitant la benzoyl-3 bornanone-2 (I) par le pentachlorure de phosphore sans solvant, Forster [1] obtint un produit qui, après lavage à l'eau glacée et recristallisation dans l'alcool, se présentait sous forme de cristaux fusibles à 100°, $[\alpha]_D - 217°$ (benzène). Il lui attribua la structure d'un phénylchlorométhylène camphre (II).

Les résultats de recherches effectuées sur les cétones chlorovinyliques dérivées de la bornanone-2 [2] nous ont incité à reprendre cette expérience et à étudier la structure du composé ainsi obtenu. En effet, le signe de son pouvoir rotatoire paraît incompatible avec la structure proposée par cet auteur.

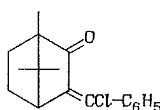
Au cours de notre étude, nous avons pu faire les constatations suivantes :

1° Le composé fusible à 100°, $[\alpha]_D - 217°$, s'obtient facilement en suivant exactement le mode opératoire décrit par Forster et en conservant l'alcool pour sa purification.

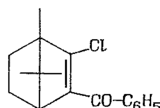
Mais son spectre d'absorption dans l'infrarouge correspond au benzoyl-3 chloro-2 bornène-2 (III). En effet, celui-ci est caractérisé par les bandes $\nu_{C=O} = 1639 \text{ cm}^{-1}$ du groupement benzoyle et $\nu_{C=C} = 1580 \text{ cm}^{-1}$ due à la vibration de la double liaison endocyclique située généralement à des fréquences plus basses; la bande correspondant à la fréquence de vibration du groupement C = O de la bornanone (1741 cm^{-1}) est absente.



(I)



(II)



(III)

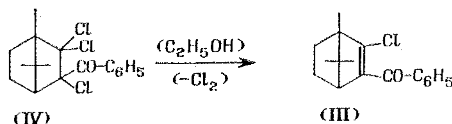
Rappelons que le phénylchlorométhylène camphre (II) peut être obtenu à partir de la benzoyl-3 bornanone-2 en remplaçant le pentachlorure de phosphore par le trichlorure de phosphore, suivant une technique que nous avons mise au point [2].

2° Si dans la préparation de Forster, on remplace l'alcool par l'éther de pétrole pour la recristallisation du produit brut, on n'obtient pas le dérivé monochloré (F 100°), mais un dérivé trichloré : Cl % trouvé, 31,04; calculé pour $C_{17}H_{19}OCl_3$, 30,77 %. Ce corps se présente sous la forme de cristaux incolores F 87°, $[\alpha]_D + 56°$ se décomposant lentement, surtout sous l'action de la lumière.

Son spectre infrarouge présente la bande $\nu_{C=O} = 1642\ \text{cm}^{-1}$ du groupement benzoyle; les bandes $\nu_{C=O}$ de la bornanone-2 et $\nu_{C=C}$ sont absentes. Dans le spectre ultraviolet, on observe une seule bande $\lambda_{max} = 252$ nm, $\varepsilon_{max} = 12\,800$ (hexane) due à la transition de transfert électronique, ($A_{1g} \rightarrow B_{1u}$), comme dans l'acétophénone.

Ce corps est le trichloro-2.2.3 benzoyl-3 bornane (IV).

Lorsqu'on essaie de le dissoudre à chaud dans l'alcool, pour le faire recristalliser, on observe un abondant dégagement d'acide chlorhydrique et on obtient le dérivé monochloré (III), le benzoyl-3 chloro-2 bornène-2.



Ce dérivé trichloré perd donc dans ces conditions une molécule de chlore, vraissemblablement en oxydant l'alcool en aldéhyde. Cette transformation explique pourquoi Forster n'a pas décelé l'existence du produit initial de la réaction.

Conformation du benzoyl-3 chloro-2 bornène-2 (III). — Dans cette exocétone, la libre rotation autour de la liaison simple unissant le groupe benzoyle au chlorobornène permet théoriquement toutes les conformations possibles entre les positions extrêmes A et Z (*fig.* 1).

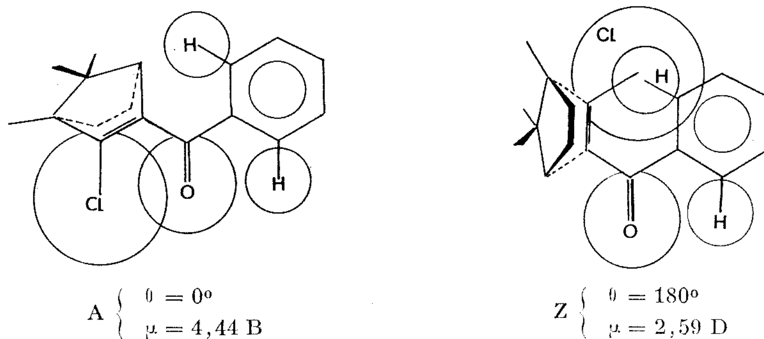


Fig. 1

Mais si l'on essaie de représenter la molécule en tenant compte des rayons de Van der Waals ou en utilisant les modèles moléculaires, on constate que ces positions A et Z son stériquement impossibles.

La détermination du moment dipolaire de benzoyl-3 chloro-2 bornène-2 nous a permis de préciser sa conformation. La valeur trouvée $\mu = 2{,}86 \pm 0{,}03$ D est intermédiaire entre les moments calculés pour

les formes A et Z (respectivement 4,44 et 2,59 D) (pour ce calcul nous avons adopté $\mu_{C-Cl} = 1{,}44$ D comme dans le chlorure de vinyle et $\mu_{C=O} = 3$ comme dans la benzophénone).

Cette valeur intermédiaire correspond à un angle de rotation de $\theta = \pm 143^o$ ($\theta = 0^o$ pour la forme A et $\theta = 180^o$ pour la forme Z).

Les deux dipôles C=O et C—Cl se repoussent donc mutuellement mais l'angle n'atteint pas 180° car stériquement la forme Z n'est pas possible.

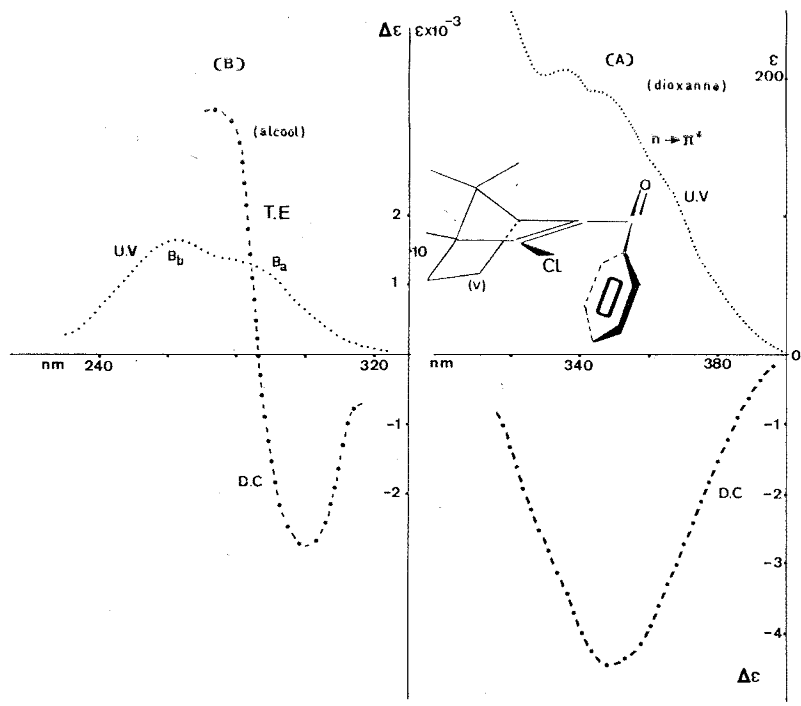


Fig. 2

Cette cétone est donc une cétone transoïde.

Deux conformations sont toutefois possibles pour cette cétone, le groupement phényle pouvant occuper, théoriquement, soit l'espace *exo* (position *cis* par rapport au pont isopropylidénique de la bornanone) soit l'espace *endo* (position *trans*); la deuxième est la plus probable compte tenu des interactions stériques entre le groupe phényle et le pont.

La molécule aurait donc la forme (V) (*fig.* 2).

Pour compléter l'étude de ce produit nous avons enregistré son spectre d'absorption dans l'ultraviolet et son dichroïsme circulaire (*fig.* 2). Dans le tableau suivant nous avons réuni les intensités et les positions des différentes bandes observées.

Bande A $n \rightarrow \pi^*$ (dioxanne)				*Bande B* Transfert électronique (T. E.)			
λ_{max}	ε_{max}	λ_{max}	$\Delta\varepsilon$	λ_{max}	ε_{max}	λ	$\Delta\varepsilon$
335 nm (S)	205	349 nm	—4,46	275 (ép.)	9 000	296	—2,8
				259	11 500	?	>0

S = structurée.

La bande A très structurée est due à la transition $n \rightarrow \pi^*$ du groupement carbonyle. La bande B (T. E.) est double (B *a* et B *b*) et rappelle les bandes observées dans le cas d'autres cétones analogues ([3]). La première (B *a*) serait due à l'ensemble du système conjugué, la seconde (B *b*) à une partie de celui-ci C_6H_5CO—.

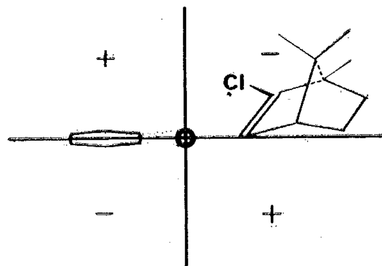


Fig. 3

Le dichroïsme circulaire observé dans cette transition est différent pour chacune des deux parties constituant la bande B ; il se présente comme une double vague, négative du côté des grandes longueurs d'ondes (B *a*), positive vers les petites longueurs d'ondes (B *b*).

Nous pensons qu'il serait possible d'attribuer la partie négative, due à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$, à la déformation du système conjugué. La partie positive refléterait plutôt l'induction asymétrique subie par le chromophore aromatique. Une étude plus poussé de ces chromophores est en cours.

En ce qui concerne le D. C. de la transition $n \rightarrow \pi^*$, il est négatif et relativement intense. Si l'on projette la molécule [(V), *fig.* 2] dans le diagramme des octants la presque totalité du groupement chloro-2 bornène-2 se situe dans l'octant supérieur arrière droit.

Nous constatons que le dichroïsme circulaire observé (négatif) pour la transition $n \rightarrow \pi^*$ semble être en accord, dans ce cas, avec la règle des octants.

(*) Séance du 20 décembre 1971.

([1]) M. O. Forster, *J. Chem. Soc.*, 83, 1903, p. 98.
([2]) J. Sotiropoulos, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1727.
([3]) B. Eistert et E. Merkel, *Chem. Ber.*, 86, 1953, p. 895.

Laboratoire de Chimie organique appliquée,
Université Paul Sabatier,
118, *route de Narbonne,* 31-*Toulouse,*
Haute-Garonne.

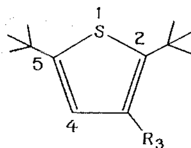
CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches dans le domaine des thiéno-(c) cyclénones*. Note (*) de M. **Georges Muraro**, Mme **Denise Cagniant** et **Paul Cagniant**, présentée par M. Georges Champetier.

Synthèse de quelques acides ditertiobutyl-2.5 thiényl-3 alcanoïques et étude de leur cyclisation et déterbutylation.

Nous avons récemment décrit la synthèse de quelques dichloro-1.3 thiéno-(c) cyclénones [1] et exposé les difficultés présentées par leur déshalogénation, la réaction incomplète, conduisant aux thiéno-(c) cyclénones chlorées en position-3.

Nous avons pensé mettre à profit l'aptitude au clivage du radical tertiobutyle [2] pour la préparation des thiéno (c) cyclénones non substituées.

Nous avons ainsi appliqué aux chlorures (I) et (II) le processus d'allongement de chaîne précédemment décrit [1] : la synthèse malonique a conduit respectivement aux acides ditertiobutyl-2.5 thiényl-3 alcanoïques (XII), (XIII), (XV) [3] et (XVI), par l'intermédiaire des esters maloniques (IV), (V), (VI), (VII) et des diacides maloniques correspondants (VIII), (IX), (X), (XI).



(I) R = CH_2Cl
(II) R = $(CH_2)_3Cl$
(III) R = $(CH_2)_3OH$
(IV) R = $CH_2CH(CO_2C_2H_5)_2$
(V) R = $CH_2—C(CH_3)(CO_2C_2H_5)_2$
(VI) R = $(CH_2)_3CH(CO_2C_2H_5)_2$
(VII) R = $(CH_2)_3—C(CH_3)(CO_2C_2H_5)_2$
(VIII) R = $CH_2CH(CO_2H)_2$
(IX) R = $CH_2—C(CH_3)(CO_2H)_2$
(X) R = $(CH_2)_3—CH(CO_2H)_2$
(XI) R = $(CH_2)_3—C(CH_3)—(CO_2H)_2$
(XII) R = $(CH_2)_2COOH$
(XIII) R = $CH_2—CH(CH_3)COOH$
(XIV) R = $(CH_2)_3COOH$
(XV) R = $(CH_2)_4COOH$
(XVI) R = $(CH_2)_3CH(CH_3)COOH$

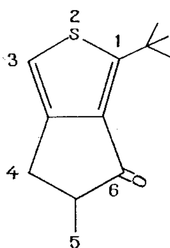
Le chlorure (I) est préparé selon [4] à partir du ditertiobutyl-2.5 thiophène. La réduction par $LiAlH_4$ de l'acide (XII) suivi du traitement par $SOCl_2$ de l'alcool correspondant (III) permet d'accéder au chlorure (II) avec un rendement global de 80 %.

L'action de KCN sur le chlorure (II), en milieu DMSO selon Friedman ([5]), permet d'accéder au nitrile (non isolé) dont l'hydrolyse ultérieure en milieu hydroalcoolique conduit à l'acide (XIV) ([3]) avec un rendement global de 50 %.

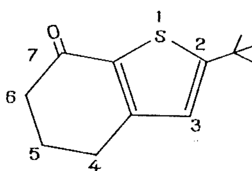
La cyclisation des acides a été effectuée dans diverses conditions. Nous avons successivement tenté de cycliser les chlorures d'acide par $AlCl_3$ ou $SnCl_4$ dans divers solvants, mais ces réactions n'ont conduit qu'à des mélanges inextricables.

Pour la cyclisation des acides eux-mêmes, nous avons utilisé l'acide polyphosphorique, soit seul, soit en milieu benzénique, soit enfin en milieu toluénique selon Fontaine ([6]) ; ce n'est que dans ce dernier cas que nous avons obtenu un résultat positif et isolé des *thiénocyclénones monotertiobutylées* mais en aucun cas nous n'avons pu aboutir au clivage total des deux radicaux tertiobutyle. De même que précédemment ([1]), l'accès aux thiéno-(*c*) cyclénones non substituées sur l'hétérocycle est donc impossible par cette voie.

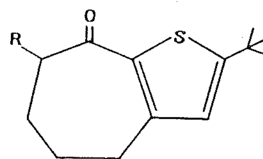
D'autre part, l'identification des cétones obtenues a révélé un comportement différent des acides précédents lors du traitement au PPA : la cyclisation de l'acide (XIII) affecte *de façon attendue la position* -4 *libre du thiophène, s'accompagnant du clivage du radical tertiobutyle en* -2. On obtient ainsi le dihydro-5.6 méthyl-5 oxo-6 tertiobutyl-1 4 H cyclopenta-(*c*) thiophène (XVII). Par contre, la cyclisation des acides (XIV), (XV) et (XVI) *affecte la position*-2 *du noyau thiophénique, plus réactive, avec clivage du radical tertiobutyle en* -2 : on obtient ainsi l'oxo-7 tertiobutyl-2 tétrahydro-4.5.6.7 benzo-[*b*]-thiophène (XVIII), l'oxo-8 tertiobutyl-2 tétrahydro-5.6.7.8 4 H cyclohepta-[*b*]-thiophène (XIX) et son dérivé-7 méthylé (XX).



(XVII)



(XVIII)



(XIX) R = H
(XX) R = CH_3

La structure de ces cétones a été déterminée grâce aux données spectrographiques ([9]), et plus particulièrement par spectrographie ultraviolette par comparaison avec les données de la bibliographie [([7]), ([8])] : la cétone (XVII) ([7]), présente le spectre ultraviolet caractéristique des thiéno-(*c*) cyclénones (λ_{max}^{alc} nm (log ε) : 267 (3,57), 243 (3,90), 225 (4,23). Les spectres

ultraviolets des cétones (XVIII), (XIX) et (XX) présentent une seule bande large λ_{max}^{alc} 288-292 (4,07 à 4,21), caractéristique des thiéno-[*b*]-cyclénones dont le carbonyle est en position -2 du thiophène ([8]).

La structure de ces cétones a été également vérifiée par voie chimique, par étude de leurs produits de désulfuration au moyen du Nickel Raney ([9]).

Description des composés nouveaux obtenus :

(I) $C_{13}H_{21}ClS$, $É_{13}$ 137°, huile incolore, d_4^{20} 1,030, n_D^{20} 1,521.

(II) $C_{15}H_{25}ClS$, $É_{1,5}$ 143°, huile incolore visqueuse, d_4^{20} 1,516.

(III) $C_{15}H_{26}OS$, $É_{1,5}$ 148°, huile incolore visqueuse, n_D^{20} 1,5140; phényluréthanne : $C_{22}H_{31}O_2SN$, cristaux incolores (benzène-éther de pétrole), F 105°; naphtyluréthanne, $C_{26}H_{33}O_2SN$, cristaux incolores (benzène-éther de pétrole), F 125°.

(IV) Non isolé pur.

(V) $C_{21}H_{34}O_4S$, $É_1$ 160°, huile jaune pâle, d_4^{20} 1,014, n_D^{20} 1,4895.

(VI) $C_{22}H_{36}O_4S$, $É_1$ 160°, huile jaune pâle, d_4^{20} 0,999, n_D^{20} 1,5030.

(VII) $C_{23}H_{38}O_4S$, $É_1$ 160°, huile jaune pâle, d_4^{20} 0,985, n_D^{20} 1,4893.

(VIII) $C_{16}H_{24}O_4S$, cristaux incolores (alcool-benzène), F 190°.

(IX) $C_{19}H_{30}O_4S$, cristaux incolores (alcool-hexane), F 236°.

(X) $C_{18}H_{28}O_4S$, cristaux incolores (alcool-benzène), F 158°.

(XI) $C_{19}H_{30}O_4S$, cristaux incolores (alcool-benzène), F 172°.

(XII) $C_{15}H_{24}O_2S$, $É_{1,5}$ 175°, cristaux incolores (hexane), F 145°; amide de cet acide $C_{15}H_{25}OSN$, cristaux incolores (benzène-éther de pétrole), F 162°.

(XIII) $C_{16}H_{26}O_2S$, $É_{1,5}$ 160°, cristaux incolores (éther de pétrole), F 127°; amide de cet acide $C_{16}H_{27}OSN$, cristaux incolores (benzène-éther de pétrole), F 135°.

(XIV) $C_{16}H_{26}O_2S$, cristaux incolores (benzène-éther de pétrole), F 110° [F 111-112° ([3])]; amide de cet acide $C_{16}H_{27}OSN$, cristaux incolores (benzène-hexane), F 164°.

(XV) $C_{17}H_{28}O_2S$, cristaux incolores (benzène-éther de pétrole), F 87° [F 89-90° ([3])]; amide de cet acide $C_{17}H_{29}OSN$, cristaux incolores (benzène-hexane), F 118°.

(XVI) $C_{18}H_{30}O_2S$, $É_{1,5}$ 190°, huile jaune très visqueuse; amide de cet acide $C_{18}H_{31}OSN$, cristaux incolores (hexane), F 100°.

(XVII) $C_{12}H_{16}OS$, $É_3$ 125°, liquide jaune pâle fluorescent, d_4^{20} 1,097, n_D^{20} 1,5395; dinitro-2.4 phénylhydrazone $C_{18}H_{20}O_4SN_4$, cristaux rouge brique (benzène-alcool), F 242°.

(XVIII) $C_{12}H_{16}OS$, $É_{1,3}$ 140°, liquide jaune pâle, d_4^{20} 1,075, n_D^{20} 1,5592; dinitro-2.4 phénylhydrazone $C_{18}H_{20}O_4SN_4$, cristaux rouge vif (benzène-alcool), F 260°.

(XIX) $C_{13}H_{18}OS$, $É_{1}$ 140°, liquide jaune pâle, d_4^{20} 1,110, n_D^{20} 1,5623; dinitro-2.4 phénylhydrazone $C_{19}H_{22}O_4SN_4$, cristaux rouge vif (benzène-alcool), F 196 °.

(XX) $C_{14}H_{20}OS$, $É_{1,8}$ 140°, cristaux incolores (éther de pétrole), F 58°; ne donne pas de dérivés caractéristiques.

(*) Séance du 20 décembre 1971.

(1) G. MURARO et D. CAGNIANT, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1362.
(2) P. CAGNIANT, A. REISSE et D. CAGNIANT, *Bull. Soc. chim.*, 1969, p. 991.
(3) B. P. FABRICHNYI, I. F. SHALAVINA, S. M. KOSTROVA et YA. M. GOL'DFARB, *Khim. Geterotsilk. Soedin*, 2, 1971, p. 181.
(4) P. CAGNIANT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1949, p. 847.
(5) L. FRIEDMAN et H. SHECHTER, *J. Org. Chem.*, 25, 1960, p. 877.
(6) G. FONTAINE, *Ann. Chim.*, 3, 1968, p. 179.
(7) D. W. MAC DOWELL et T. D. PATRIC, *J. Amer. Chem. Soc.*, 32, 1967, p. 1226.
(8) D. CAGNIANT, P. CAGNIANT et G. MERLE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3816.
(9) L'étude détaillée paraîtra dans un prochain mémoire.

Laboratoire de Chimie organique,
Université de Metz,
Faculté des Sciences,
Ile du Saulcy,
57-Metz, Moselle.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude en résonance magnétique nucléaire de l'environnement du groupement hydroxyle d'alcools α-cyclopropaniques. Méthode de la « pente à la limite »* ([1]). Note (*) de MM. **Jean-Louis Pierre** et **Robert Perraud** présentée par M. Georges Champetier.

La variation avec la concentration du δ_{OH} de divers alcools cyclopropaniques est examinée dans CCl_4. La pente à la limite (LS) caractérise l'encombrement de l'hydroxyle et permet de mettre en évidence des associations intramoléculaires.

La variation du déplacement chimique du proton hydroxylique (δ_{OH}) avec la concentration a été examinée par Huggins et coll. ([3]) ainsi que par Becker et coll. ([4]). Cette variation traduit le changement des populations des diverses espèces associées; à dilution infinie (δ_{OH}^{∞}), seules demeurent les associations intramoléculaires éventuelles. La pente de la courbe de dilution $(\partial\delta/\partial x)_{x=0}$ est alors significative : une pente faible implique une liaison intramoléculaire; un changement de pente implique l'apparition d'une espèce nouvelle (exemple : monomère ⇌ dimère). Il a été montré que

$$\text{LS} = \left(\frac{\partial\delta}{\partial x}\right)_{x=0} = 2\,\text{K}\,(\delta_{\text{D}} - \delta_{\text{M}}), \qquad \text{avec} \quad \text{K} = \frac{x_{\text{D}}}{x_{\text{M}}^2},$$

x_{D} et x_{M} étant les fractions molaires du dimère et du monomère, δ_{D} et δ_{M} les déplacements chimiques de l'hydroxyle correspondant. δ_{D} ne peut être obtenu simplement et est estimé plus ou moins empiriquement ([4]). La pente à la limite LS est reliée à l'environnement de l'hydroxyle : on considère $(\delta_{\text{D}} - \delta_{\text{M}})$ comme constant pour toute paire d'épimère; par suite LS est proportionnel à K. Donc, *plus l'hydroxyle est encombré ou associé intramoléculairement, moins il y aura de dimère et plus* LS *sera faible.* En outre, il est connu ([6]) que *la chélation élève notablement la valeur de* $\delta_{\text{M}}^{\text{p. p. m}}$. Ces principes ont été appliqués par divers auteurs [([7]) à ([10])] et nous les avons utilisés pour l'étude d'alcools cyclopropaniques. (Nos résultats sont regroupés dans le tableau suivant.)

Discussion. — Le calcul de la constante K, effectué pour chaque terme selon le processus de ([4]), permet de conclure que *pour tous les termes étudiés, le dimère est ouvert, sauf peut-être pour* **4** et **8**.

Lorsque l'on passe de **1** à **2**, on observe une augmentation de LS et une diminution de δ_{OH}^{∞}. Il n'intervient donc pas pour **2**, une liaison intramoléculaire (ce qui se traduirait par un effet contraire). Ceci rejoint nos conclusions obtenues par une autre voie ([11]) et est en désaccord avec celles de Joris ([12]).

TABLEAU (δ en hertz)

N°	Composé	$\delta_{OH}^{liquide\ pur} = \delta_P$	$\delta_{OH}^{\infty} = \delta_M$	$\Delta = \delta_P - \delta_M$	LS (Hz/N)
1......	Me, Me ＞CH—CH_2OH	313	48	265	1 235
2......	(cyclopropyl)—CH_2OH	322	38,5	293,5	3 000
3......	Me, CH_2OH	322,3	43	279,3	1 293
4......	Me, O, CH_2OH	260,6	82	178,6	625
5_t.....	Ph, CH_2OH	294	47	247	3 142
5_c.....	Ph, CH_2OH	277,7	58,5	219,2	1 600
6_t.....	CH_2OH	282,8	10	272,8	4 200
6_c.....	CH_2OH	314,3	85	229,3	2 000
7......	Me, Me, OH	219,4	30	189,4	1 285
8......	CH_2, Me, OH, Me	217,7	43	174,7	500

Le rôle de l'*encombrement* sur LS est mis en évidence : la substitution en α (comparer **2** et **3**) ou sur le carbone qui porte OH (comparer **2** et **7**) abaisse LS : **3** ou **7** se dimérisent moins bien que **2**.

Les *associations intramoléculaires* sont mises en évidence si on compare deux termes de structure voisine (en particulier deux épimères), d'encombrements comparables sur l'hydroxyle :

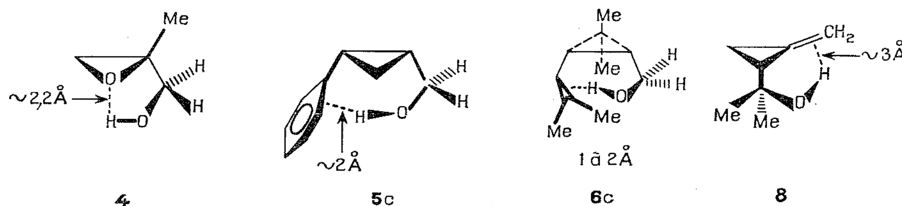
3 et **4** : il est manifeste que **4** est chélaté; on observe simultanément diminution de LS et augmentation de δ_{OH}^{∞} pour **4** (dont l'hydroxyle est plutôt moins encombré que celui de **3**).

5$_t$ et **5**$_c$: il est probable que 5_c est chélaté; cependant, l'élévation assez faible de δ_{OH}^{∞} et le fait que l'hydroxyle de 5_c soit plus encombré, peuvent faire discuter cette conclusion.

6$_t$ et **6**$_c$: les résultats beaucoup plus nets impliquent une chélation pour **6**$_c$, ce que nous avions mis en évidence par une autre voie [13].

7 et **8** : les résultats relatifs observés pour **8** indiquent nettement que ce composé est chélaté.

La liaison hydrogène intramoléculaire mise en évidence pour **4**, **5**$_c$, **6**$_c$ et **8** permet d'attribuer à ces composés en solution diluée, les conformations de la figure.



Conformères associés.

Remarque. — La valeur $\Delta = \delta_P - \delta_M$ (« intramolecular hydrogen bond shift ») est également significative [14]. Pour les couples examinés, cette valeur est nettement plus faible lorsqu'il y a association intramoléculaire, ce qui est logique.

Techniques expérimentale. — La difficulté de cette étude provient du fait que pour les alcools usuels, la courbe $\delta_{OH} = f$ (concentration) n'est linéaire que pour des fractions molaires de soluté inférieure à 0,01 (dans CCl_4). Nous avons pu opérer dans ces zones de concentration en observant le signal à des concentrations plus élevées puis en le suivant à l'aide d'un oscilloscope pendant la dilution, ce qui permet de « ne

pas le perdre » et de le calibrer ensuite au sein du bruit de fond. Nous avons opéré à 35°C et la précision sur la valeur de LS est faible.

(*) Séance du 20 décembre 1971.

(1) *Résonance magnétique nucléaire des petits cycles*, XIX; partie XVIII : référence (2).

(2) J.-L. Pierre, R. Perraud et G. Bouvard, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 429.
(3) C. M. Huggins, G. C. Pimentel et J. N. Shoolery, *J. Phys. Chem.*, 60, 1956, p. 1311.
(4) E. D. Becker, U. Liddel et J. N. Shoolery, *J. Mol. Spectr.*, 2, 1958, p. 1.
(5) R. J. Ouellette, G. E. Booth et K. Liptak, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 3436.
(6) R. J. Ouellette, K. Liptak et G. E. Booth, *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 2394.
(7) D. K. Kleinfelter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 1734.
(8) J. B. Hyne, *Can. J. Chem.*, 38, 1960, p. 125.
(9) C. J. Cheer et C. R. Johnson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 178.
(10) K. D. Carlson, D. Weiseder et M. E. Daxenbichler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 6232.
(11) J. L. Pierre, R. Perraud et P. Arnaud, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 4459.
(12) L. Joris, P. von Schleyer et R. Gleiter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 327.
(13) J. L. Pierre, R. Perraud et P. Arnaud, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1539.
(14) D. P. Eyman et R. S. Drago, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 1617.

Laboratoire de Chimie organique,
Université Scientifique et Médicale
de Grenoble,
38, *Saint-Martin d'Hères,*
Isère.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude des 1-métalli-11-tungstoantimoniate* (III) *et bismuthate* (III). *Existence d'un 5-tungsto-2-antimoniate* (III). Note (*) de Mme **Monique Michelon** et M. **Gilbert Hervé**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les 1-métalli-11-tungstoantimoniate (III) et bismuthate (III) sont mis en évidence et isolés par action des ions métalliques de transition sur SbW_{11} et BiW_{11}. Ces composés sont analysés et leurs principales propriétés étudiées. Un nouveau composé, le 5-tungstodiantimoniate, est isolé.

De nombreux auteurs, notamment Tourne [1] et Malik [2], ont montré que les ions métalliques de transition M^{n+} s'additionnent à des structures lacunaires telles que les 11-tungstosilicates $(SiW_{11}O_{39})^{8-}$ pour former des hétéropolyanions mixtes $(SiW_{11}O_{39}M)^{(8-n)-}$. La détermination des propriétés des 11-tungstoantimoniate (III) et bismuthate (III) [3], commencée avec l'étude de leur réduction [4], est poursuivie par l'étude de l'action de Fe^{3+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} et des propriétés des produits obtenus. Le comportement des deux hétéropolyanions est identique : ils seront notés XW_{11}.

1. Titrage de XW_{11} par Fe^{III}, Mn^{II}, Co^{II} et Ni^{II}. — Le titrage des solutions du sel de sodium de XW_{11} par l'élément métallique M^{n+} est réalisé en tampon acétique de pH 4,7. Les courbes absorptiométriques $A = f(M/XW_{11})$ présentent une cassure pour un rapport égal à 1 (*fig.* 1). Ceci permet d'envisager l'existence de composés d'addition entre les hétéropolyanions et les ions métalliques.

2. Préparations et analyses. — 10 ml de solutions de $CoSO_4$, $NiSO_4$, $MnSO_4$ 1 F sont ajoutés à 34 g des sels de sodium de XW_{11} partiellement dissous dans 30 ml d'eau. Les solutions obtenues sont portées à 70°C pendant environ 15 mn après avoir ajusté le pH vers 4,5. Au cours du refroidissement à 0°C, les sels de sodium des hétéropolyanions mixtes cristallisent sous forme d'aiguilles colorées, roses avec Co^{II}, vertes avec Ni^{II}, jaunes avec Mn^{II}. Les sels de potassium sont obtenus par addition de KCl aux solutions des sels de sodium.

Le sel de sodium du composé obtenu avec Fe^{III}, très soluble, ne peut être isolé. Le sel de potassium s'obtient par addition de KCl au mélange équimolaire de XW_{11} et $Fe(NO_3)_3$, puis recristallisation.

Le tungstène, le bismuth et l'antimoine sont dosés par polarographie en milieu HCl 11,8 F sur les vagues $W^{VI} \rightarrow W^{V}$, $Bi^{III} \rightarrow Bi(Hg)$ et $Sb^{III} \rightarrow Sb(Hg)$. Le manganèse, le nickel, le cobalt et également le bismuth sont dosés par polarographie en milieu ammoniaque 0,1 F + tartrate d'ammonium 0,1 F sur les vagues $Mn^{II} \rightarrow Mn(Hg)$, $Ni^{II} \rightarrow Ni(Hg)$,

$Co^{II} \rightarrow Co\,(Hg)$ et $Bi^{III} \rightarrow Bi\,(Hg)$. Le fer est dosé par coulométrie sur cathode de mercure à pH 4,5. Le potassium est dosé par gravimétrie sous forme de tétraphénylborure de potassium.

Ces analyses donnent les rapports suivants : $M/X \simeq 1$, $W/X \simeq 11$ et $K/X \simeq 4$ lorsque $M = Fe^{III}$ et $K/X \simeq 5$ lorsque $M = Mn^{II}$, Co^{II}, Ni^{II}. Ces résultats montrent l'obtention de 1-métalli-11-tungstoantimoniate (III) et bismuthate (III) du type $XW_{11}M$.

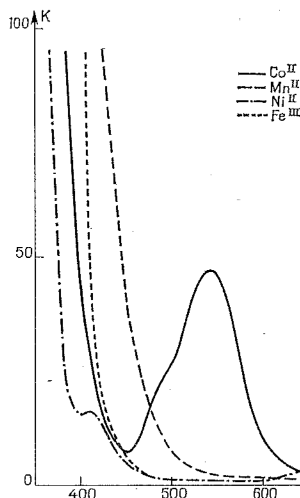


Fig. 2

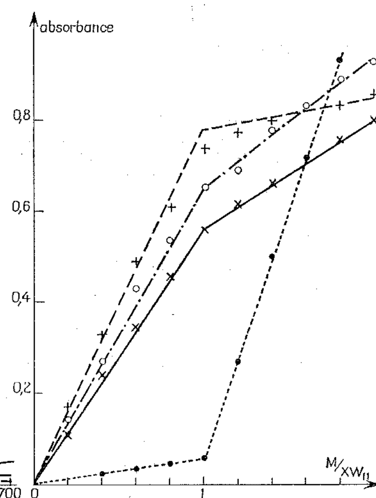
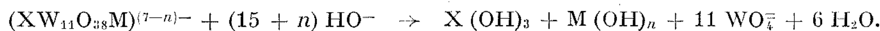


Fig. 1

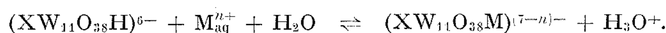
3. Titrages acidobasiques. — Le titrage acidobasique des hétéropolyanions mixtes (étudié avec $BiW_{11}M$) est réalisé sur les solutions des sels de sodium pour Mn^{II}, Co^{II}, Ni^{II} et de potassium pour Fe^{III}. La courbe représentant le pH en fonction du nombre d'ions HO^- ou H_3O^+ ajoutés présente deux points équivalents. Le deuxième observé après addition de 17 $HO^-/XW_{11}M^{II}$ ou de 18 $HO^-/XW_{11}Fe^{III}$ correspond à la destruction totale du composé et à la précipitation de l'hydroxyde métallique.

Ces courbes de titrage et les dosages de potassium conduisent à donner à l'hétéropolyanion mixte la formule $(XW_{11}O_{38}M^{n})^{(7-n)-}$ avec $n = 2$ ou 3. La réaction de destruction par HO^- est donc :



$$(XW_{11}O_{38}M)^{(7-n)-} + (15+n)\,HO^- \rightarrow X\,(OH)_3 + M\,(OH)_n + 11\,WO_4^{=} + 6\,H_2O.$$

La réaction d'addition du cation métallique à XW_{11} s'écrit alors



$$(XW_{11}O_{38}H)^{6-} + M_{aq}^{n+} + H_2O \rightleftharpoons (XW_{11}O_{38}M)^{(7-n)-} + H_3O^+.$$

Cela est confirmé par la nette diminution de pH observée lors de l'addition du cation métallique à la solution de XW_{11}.

4. Spectres et polarogrammes. — Les spectres d'absorption (*fig.* 2) montrent que l'absorption de $XW_{11}Fe^{III}$ et $XW_{11}Mn^{II}$, colorés en jaune,

décroît continuellement en fonction de la longueur d'onde. $XW_{11}Ni^{II}$ présente deux maximums à 410 et 700 mμ. $XW_{11}Co^{II}$ présente un maximum intense à 450 mμ précédé d'un épaulement à 480 mμ, l'allure du spectre étant caractéristique de Co^{II} dans un site octaédrique.

Les polarogrammes de $XW_{11}M^{II}$ (*fig.* 3, *a*) sont identiques à ceux de XW_{11} ([3]); celui de $XW_{11}Fe^{III}$ (*fig.* 3, *c*) présente une vague de 1 *e*, de

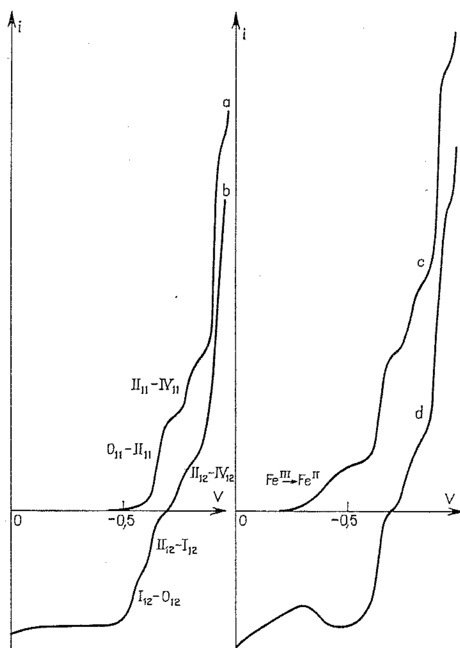


Fig. 3

$E_{1/2} = -0,35$ V/E. C. S, précédant les trois vagues caractéristiques de XW_{11}.

5. Réduction. — La courbe potentiométrique $E = f(n)$ observée avec $XW_{11}M^{II}$ présente un point équivalent pour $n = 2\,e$ introduits dans l'hétéropolyanion (*fig.* 4, *a*), mais le polarogramme (*fig.* 3, *b*) indique que le produit obtenu est XW_{12} réduit à 2 *e* ([4]).

Avec $XW_{11}Fe^{III}$, la courbe potentiométrique présente deux points équivalents pour $n = 1$ et $n = 3$ (*fig.* 4, *b*). Le premier correspond à la réduction $Fe^{III} \to Fe^{II}$ ($XW_{11}Fe^{II}$ est brun foncé). Le polarogramme de la solution obtenue pour $n = 3$ montre que la vague $(OFe^{II})_{11}$-$(IIFe^{II})_{11}$ est devenue anodique, les vagues relatives à la réduction des tungstènes subissant une simple translation (*fig.* 3, *d*). La présence de l'élément métallique stabilise donc la structure 11 à l'état réduit s'il s'agit de Fe mais non s'il s'agit de Mn, Co ou Ni.

L'ensemble des propriétés de $Sb^{III}W_{11}$ et $Bi^{III}W_{11}$ présente une analogie remarquable avec celles de SiW_{11} et PW_{11} [(1), (5)]. Il est donc probable qu'ils ont une structure lacunaire comme ces derniers, ce qui implique que Sb^{III} et Bi^{III} occupent une position centrale, probablement dans un site tétraédrique.

Un autre composé entre Sb^{III} et W^{VI} a été mis en évidence à pH voisin de 7 et ses sels de potassium et d'ammonium isolés (29,1 g de Sb_2O_3 dissous dans 85 ml de HCl 11,8 F sont ajoutés à chaud à 400 ml d'une solution

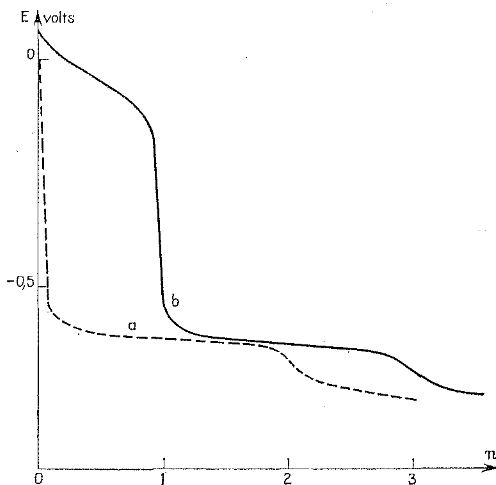


Fig. 4

contenant 165 g de tungstate de sodium. Le pH est maintenu vers 6,5 par addition de $KHCO_3$ ou NH_3 de manière que la solution reste incolore. Les cristaux du sel de potassium ou d'ammonium se déposent au cours du refroidissement). L'analyse de ces sels et leurs courbes de titrage acido-basique conduisent à donner à l'ion correspondant la formule $(Sb_2W_5O_{20})^{4-}$ [ce composé est différent de celui signalé par Rosenheim (6), de même composition]. Les premiers essais ont montré que le comportement de cet ion vis-à-vis des éléments de transition est voisin de celui de SbW_{11}, ce qui semblerait indiquer également une structure lacunaire.

(*) Séance du 20 décembre 1971.

(1) C. Tourne et G. Tourne, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 4, 1969, p. 1124.
(2) Malik et Weakley, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29, 1967, p. 2935.
(3) P. Souchay, M. Leray et G. Hervé, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1337.
(4) P. Souchay, M. Michelon, R. Massart et G. Hervé, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1117.
(5) A. Teze et P. Souchay, *Rev. de Chim. min.*, 7, 1970, p. 539.
(6) Rosenheim et Wolff, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 64, 1930, p. 193.

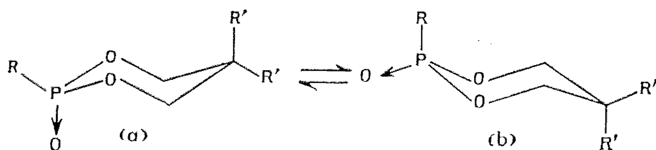
Laboratoire de Chimie IV,
Université de Paris VI,
8, rue Cuvier, 75-Paris, 5e.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence du solvant sur l'équilibre conformationnel de quelques oxo-2 dioxaphosphorinannes-1.3.2.* Note (*) de

MM. **Jean-Pierre Majoral, Robert Pujol** et **Jacques Navech**, présentée par M. Georges Champetier.

L'enthalpie libre conformationnelle de quelques oxo-2 dioxaphosphorinanes-1.3.2 est calculée dans différents solvants. Sa variation en fonction de la constante diélectrique du solvant est étudiée.

Nous avons montré dans une précédente note ([1]) que, si J_e et J_a, d'une part, J'_e et J'_a, d'autre part, sont les constantes de couplage $^3J_{P-O-C-H}$ dans les conformères (*a*) et (*b*) d'un dioxaphosphorinanne-1.3.2 s'ils étaient bloqués, on a les égalités $J_a = J'_a$ et $J_e = J'_e$, c'est-à-dire que les valeurs de ces constantes sont indépendantes de la conformation au niveau du phosphore.



Nous avons vu également que la somme $J_e + J_a$ était indépendante à la température ordinaire de la nature du solvant et des substituants R' fixés sur le carbone en 5 et qu'elle était égale à la somme des deux constantes expérimentales $J_{cis} + J_{trans}$.

Nous avons déterminé par ailleurs que l'enthalpie libre conformationnelle standard du dioxaphosphorinanne-1.3.2 **2** était de 4 300 cal/mole en solution dans la pyridine et que cet hétérocycle se trouvait donc pratiquement dans une conformation bloquée ([2]). Ceci signifie que, dans ce composé $J_{cis} = J_a$ et $J_{trans} = J_e$. Or la mesure des constantes de couplage $J_{P-O-C-H}$ de ce même dioxaphosphorinanne-1.3.2 en solution dans l'acétonitrile conduit à des valeurs identiques (*voir* tableau). Cet ester phosphorique cyclique est donc encore dans une conformation bloquée dans ce deuxième solvant. Un calcul facile permet d'obtenir la valeur de l'enthalpie libre conformationnelle en solution benzénique ou chloroformique au moyen des constantes de couplages J_{cis} et J_{trans} dans ces solvants et des valeurs J_e et J_a précédemment obtenues.

Par ailleurs, une étude par spectrographie infrarouge du dioxaphosphorinanne-1.3.2 **1** montre que ce composé est également bloqué en

solution benzénique. Les constantes $J_{P-O-C-H}$ expérimentales correspondent donc aux valeurs J_e et J_a. Nous analysions le spectre de résonance magnétique protonique à 100 MHz de cet hétérocycle **1** quand ont paru les résultats obtenus par Buys à 220 MHz ([3]) : cet auteur trouve des valeurs sensiblement différentes des nôtres. Comme nous avons voulu considérer des valeurs obtenues dans des conditions expérimentales identiques (concentration, température), nous avons utilisé nos propres résultats (*voir* tableau). Or nous avons trouvé pour J_e et J_a des valeurs qui sont les mêmes que celles que nous avions obtenues pour le dioxaphosphorinanne-1.3.2 **2**. Il semble donc que la nature des substituants R′ soit sans influence non seulement sur la somme $J_e + J_a$ mais aussi sur chacune de ces deux constantes, ce que nous avions supposé précédemment ([1]).

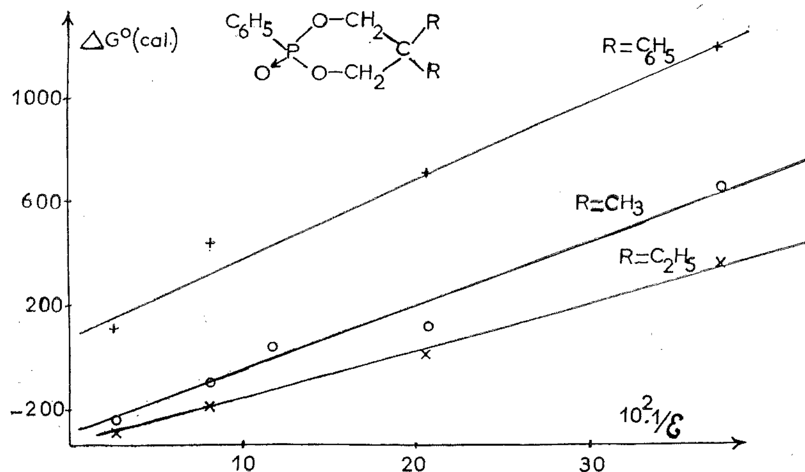
Tableau

Composés	R	R′	Solvant	J_{cis} (Hz)	J_{trans} (Hz)	S (Hz)	J_a (Hz)	J_e (Hz)	— ΔG° (cal/mole)
1.....	OC_6H_5	H	C_6H_6	2	22,8	f 24,8	2	22,8	(bloqué
2.....	OC_6H_5	CH_3	CH_3CN	2	22,8	24,8	2	22,8	(bloqué)
			C_5H_5N	2	22,8				+ 4 300 ([2])
			$CHCl_3$	2,75	22,15				+ 2 050
			C_6H_6	3,4	21,5				+ 1 640
3.....	OC_2H_5	CH_3	C_5H_5N	2,7	21,5	–	–	–	+ 2 950 ([2])
			CS_2	4	20,2	24,2	2,6	21,6	+ 1 500
4.....	C_6H_5	CH_3	CH_3CH	13,65	9,85	23,5	1,9	21,6	+ 240
			C_5H_5N	12,55	10,95				+ 100 ([2])
			HCO_2CH_3	11,48	12,08				— 40
			$CHCl_3$	10,35	13,15				— 120
			CS_2	6,83	16,67				— 650 ([4])
5.....	C_6H_5	C_2H_5	CH_3CN	14,18	9,32	23,5	1,9	21,6	+ 300
			C_5H_5N	13,27	10,22				+ 190
			$CHCl_3$	11,75	11,75				0
			CS_2	8,99	14,51				— 340 ([4])
6.....	C_6H_5	C_6H_5	CH_3CN	10,96	12,54	23,5	1,9	21,6	— 100
			C_5H_5N	8,35	15,15				— 430
			$CHCl_3$	6,56	16,94				— 700
			CS_2	4,25	19,15				— 1 190 ([4])
7.....	Cl	CH_3	C_5H_5N	–	–	30,4			(+ 3 300) ([2])
			$CHCl_3$	2,9	27,5				–
			C_6H_6	1,9	28,5				–

Nous avons déjà calculé l'enthalpie libre conformationnelle des dioxaphosphorinannes-1.3.2 **3** et **4** en solution pyridinique ([2]). Il

est donc possible de déterminer J_e et J_a pour ces composés à partir des valeurs des constantes $J_{P-O-C-H}$ mesurées dans ce solvant et, par suite, d'atteindre les valeurs de ΔG^0 dans d'autres solvants (*voir* tableau).

L'indépendance des couplages J_e et J_a vis-à-vis de la nature des groupements R′ fixés sur le carbone en 5 peut être mise à profit pour déterminer l'enthalpie libre des composés **5** et **6** dans différents solvants (*voir* tableau).



On sait que l'effet anomère est en faveur du conformère *b* dans le cas des dioxaphosphorinannes-1.3.2 **1**, **2** et **3** et du conformère *a* dans le cas des composés **4**, **5** et **6** [(5), (6)]. Par ailleurs, il est bien connu que cet effet est d'autant plus intense que la constante diélectrique ε du solvant est plus faible [(7), (8)]. Or la variation de l'enthalpie libre conforma tionnelle en fonction du solvant (*voir* figure) montre qu'il en est bien ainsi dans le cas des dioxaphosphorinanes-1.3.2 **4**, **5** et **6**. En revanche, la variation est inversée pour les esters **2** et **3**.

Si l'on suppose que le dioxaphosphorinanne-1.3.2 **7** est dans une conformation bloquée en solution benzénique, un calcul analogue au précédent montre que $\Delta G^0 = 1930$ cal/mole dans le chloroforme. Comme ce composé se présente sous forme d'un équilibre dans le benzène ainsi que le prouve la spectrographie infrarouge, la valeur réelle de ΔG^0 en solution chloroformique sera en fait inférieure à la valeur trouvée ci-dessus. Par suite, la valeur de ΔG^0 trouvée pour le composé **7** dans la pyridine est manifestement anormale : en fait, l'examen du spectre de résonance magnétique protonique complet montre qu'il se

produit une réaction entre le solvant et l'hétérocycle et cette valeur de ΔG^0 ne signifie plus rien. Si l'on admet que l'effet anomère est ici en faveur du conformère possédant son groupement $P \rightarrow O$ en position équatoriale, les autres résultats montrent que la variation de ΔG^0 en fonction de la constante diélectrique serait bien celle qu'on pourrait attendre.

(*) Séance du 20 décembre 1971.

(1) J.-P. Majoral, R. Pujol et J. Navech, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1913.
(2) J.-P. Majoral, R. Pujol et J. Navech, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
(3) H. R. Buys, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 89, 1970, p. 1244.
(4) J.-P. Majoral, R. Pujol, J. Navech et F. Mathis, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 3755.
(5) J.-P. Majoral, R. Kraemer, J. Devillers et J. Navech, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 3917.
(6) J.-P. Majoral et J. Navech, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 95.
(7) E. L. Eliel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 517.
(8) J. M. Lehn et G. Ourisson, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1113.

Laboratoire
des Hétérocycles du Phosphore
et de l'Azote,
(Chimie-Physique II),
Université Paul Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31-*Toulouse*-04,
Haute-Garonne.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Écoulement de l'hélium et de l'ammoniac à travers le chromite de magnésium.* Note (*) de Mmes **Danielle Ciosmak-Galland** et **Denise Delafosse**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'influence de la température sur l'écoulement de l'hélium et de l'ammoniac à travers un échantillon comprimé de chromite de magnésium est déterminée entre 100 et 350°C. L'hélium est pris comme gaz de référence. Dans ces conditions, il est possible de relier l'accroissement de l'écoulement de l'ammoniac dû à l'adsorption, aux quantités adsorbées dans le même domaine de température.

Lorsqu'un gaz adsorbable s'écoule à travers un milieu poreux, on peut considérer que le flux total est dû à la somme de deux écoulements parallèles :

— l'écoulement dans l'espace intergranulaire;

— l'écoulement superficiel des molécules adsorbées sur la surface des grains [(1) à (5)].

Nous avons précédemment [(6), (7)] étudié l'écoulement de différents gaz à travers un échantillon de chromite de magnésium à une température constante 100°C. Ces études faites à des pressions très inférieures à la pression atmosphérique nous ont permis d'observer, en régime permanent, des écoulements de type moléculaire de Knudsen. Pour un milieu poreux, l'équation de Knudsen s'écrit :

$$K = B\sqrt{\frac{8\,RT}{\pi\,M}} \qquad (1)$$

dans laquelle K est le coefficient de perméabilité, B une constante qui englobe toutes les constantes relatives à un échantillon donné du milieu poreux, T la température à laquelle s'effectue l'écoulement, et M la masse moléculaire du gaz.

Nous avons remarqué qu'à 100°C, les perméabilités de He, Ne, Kr et A suivaient bien la loi en $1/\sqrt{M}$, mais que d'autres gaz, SO_2, O_2, NH_3 et CO_2, susceptibles de s'adsorber sur le chromite de magnésium s'écoulaient plus rapidement que ne le prévoyait cette loi. Nous avons attribué ce phénomène à la diffusion superficielle des molécules adsorbées sur le chromite de magnésium.

Il était particulièrement intéressant d'envisager l'influence de la température sur la vitesse d'écoulement, pour les deux types de molécules gazeuses non adsorbables et adsorbables. Nous reportons ici les résultats relatifs à l'hélium et à l'ammoniac.

Nous voyons d'après l'équation (1) que $K\sqrt{M/T}$ est constant en fonction de la température si l'écoulement est purement moléculaire. Or, nous avons remarqué que les valeurs expérimentales des écoulements de l'hélium

à travers le chromite, à différentes températures, donnaient une fonction croissante de $K\sqrt{M/T}$ par rapport à T.

Ce résultat est à rapprocher de celui de Sun Tak Hwang [(8), (9)]. Pour expliquer cet écart à la loi de Knudsen, il pense que l'hélium subit une diffusion superficielle et que l'équation d'écoulement qui répond le mieux au phénomène physique est

$$Q\sqrt{MT} = A + BT \exp\frac{\Delta}{T}. \tag{2}$$

A, B et Δ sont des constantes, et Q est un coefficient de perméabilité relié à K par la relation K = QRT.

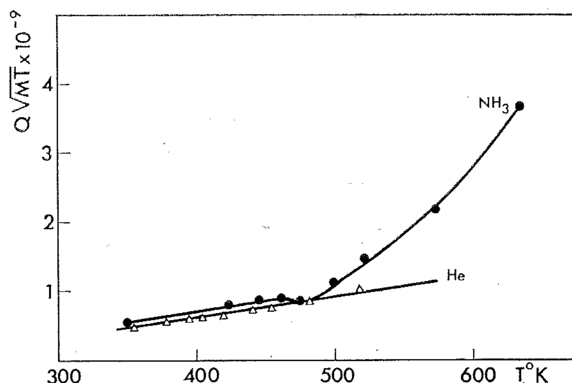


Fig. 1

En traçant les courbes $Q\sqrt{MT} = f(T)$ pour différents gaz et pour un milieux poreux donné (verre de silice poreux, produit intermédiaire dans la fabrication du verre « vycor »), Sun Tak Hwang met particulièrement en évidence le phénomène de diffusion superficielle à très basse température, dans le domaine de l'adsorption physique. Dans le cas de l'hélium par exemple, $Q\sqrt{MT}$ est très grand à 100°K, passe par un minimum vers 290°K puis croît de nouveau jusqu'à 600°K suivant une droite de très faible pente.

Nous avons représenté sur la figure 1, la courbe $Q\sqrt{MT}$ en fonction de T pour l'écoulement de l'hélium et de l'ammoniac à travers le chromite de magnésium. Nous remarquons :

a. Que la courbe relative à l'hélium est une droite entre 360 et 520°K, et ce résultat est en bon accord avec celui de l'auteur cité.

b. Dans le cas de l'ammoniac on obtient :

— entre 360 et 460°K, une loi analogue à celle de l'hélium entre 360 et 460°K, mais la droite de pente identique se situe au-dessus de celle de l'hélium;

— au-delà de 460°K, $Q\sqrt{MT}$ diminue d'abord puis augmente très rapidement en fonction de la température.

Parallèlement à la perméamétrie, l'étude thermogravimétrique de l'adsorption de l'ammoniac sur le chromite de magnésium, permet le tracé des isothermes entre 420 et 680°K.

A partir de ce réseau et pour $P \geqq 12$ Torr, on obtient (*fig.* 2) l'isobare correspondant à la quantité limite d'ammoniac adsorbé pour différentes températures. Remarquons que le domaine de pression relatif aux mesures des vitesses d'écoulement se situe au-delà de 12 Torr.

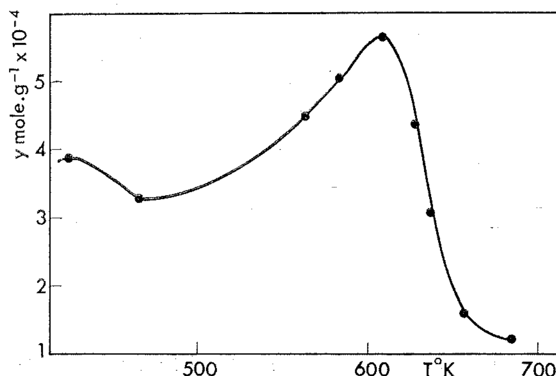


Fig. 2

L'allure générale de la courbe $Q\sqrt{MT} = f(T)$ relative à l'ammoniac est assez semblable à celle de l'isobare entre 360 et 460°K. Il est donc naturel de relier l'augmentation de la vitesse d'écoulement au processus de chimisorption. Nous avons cherché à préciser la contribution du phénomène de diffusion superficielle, liée à la chimisorption proprement dite, dans l'écoulement global en comparant les résultats obtenus pour l'hélium et l'ammoniac.

Il paraît peu probable que les molécules d'hélium soient chimisorbées à la surface des grains de chromite de magnésium, à des températures supérieures à 100°C. Nous avons donc considéré l'hélium comme gaz de référence, non chimisorbable. La diffusion superficielle due à la chimisorption de l'ammoniac apparaît ainsi comme étant la différence entre les valeurs de $Q\sqrt{MT}$ obtenues avec l'ammoniac et celles obtenues avec l'hélium à différentes températures. Nous avons donc tracé (*fig.* 3) la courbe donnant, en fonction de la température, le rapport $(K - K_g)/K$ de l'écoulement superficiel à l'écoulement global. L'allure de cette courbe est analogue à celle de l'isobare de la figure 2, en particulier, nous observons

à la température de 200°C, un minimum d'adsorption et un minimum de diffusion superficielle.

Il est possible de déterminer pour l'intervalle de température considéré l'énergie d'activation de diffusion superficielle; elle varie de 2,76 kcal/mole entre 360 et 460°K, à 11 kcal/mole entre 460 et 640°K.

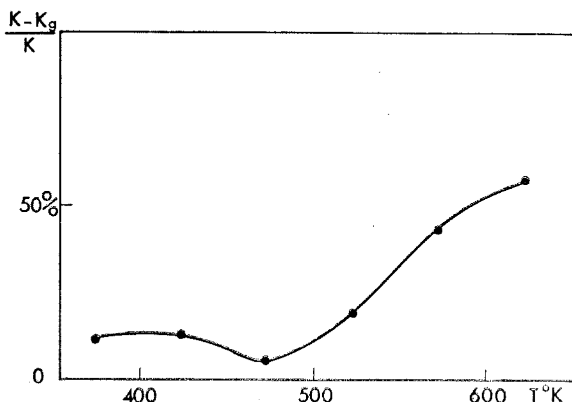


Fig. 3

La mesure des vitesses d'écoulement de l'hélium et de l'ammoniac, à des températures comprises entre 360 et 640°K, à travers un échantillon de chromite de magnésium, montre l'existence d'une diffusion superficielle croissante de l'ammoniac à partir de 460°K. L'étude des isothermes d'adsorption de l'ammoniac sur le chromite, permet d'établir un rapport entre la diffusion superficielle et la chimisorption de l'ammoniac sur le chromite de magnésium entre 460 et 640°K.

(*) Séance du 3 janvier 1972.

(1) P. C. Carman et P. le R. Malherbe, *Proc. Roy. Soc.*, A, 203, 1950, p. 165.
(2) P. C. Carman et R. A. Raal, *Proc. Roy. Soc.*, A, 209, 1951, p. 38.
(3) R. M. Barrer et J. A. Barrie, *Proc. Roy. Soc.*, A, 213, 1952, p. 250.
(4) Von R. Haul et H. Moesta, *Z. Electrochem. Ber. Bunsenger physik. Chem.*, 59, 1955, p. 828.
(5) J. R. Dacey, *Amer. Chem. Soc.*, 12, 1961, p. 139.
(6) D. Galland, A. Cointot et P. Barret, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 961.
(7) D. Galland, A. Cointot et P. Barret. *J. Chem. Phys.*, 68, n° 4, 1971, p. 588.
(8) S. T. Hwang, *Ph. D. Thesis*, University of Iowa, 1965.
(9) S. T. Hwang et K. Kammermeyer, *Can. J. Chem. Eng.*, 44, 1966 *a*, p. 82.

Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, 21-Dijon, Côte-d'Or.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de l'état de cristallisation sur le comportement dilatométrique des boehmites.* Note (*) de M. **Michel Murat** et Mme **Marlène Charbonnier**, présentée par M. Jean Wyart.

Les boehmites d'autoclave, à faible surface spécifique, manifestent au moment de leur déshydratation à l'air une dilatation marquée. Ce phénomène, qui n'apparaît pas avec les autres boehmites ni au cours de la décomposition thermique de l'hydrargillite ou de la bayérite, correspond à une évolution texturale particulière associée à la formation d'une phase transitoire non identifiable par radiocristallographie puis à l'apparition d'alumine $\varkappa'$.

Poursuivant nos recherches sur l'apport de la dilatométrie vis-à-vis des méthodes d'analyse thermique conventionnelles (A. T. D., A. T. G., calorimétrie, etc.) nous avons étudié le comportement thermique des hydrates d'alumine purs de synthèse et des bauxites. La décomposition thermique de ces hydrates est un phénomène très complexe ([1]) qui s'accompagne d'évolutions texturales assez différentes en fonction des caractéristiques minéralogiques du solide de départ (grosseur des grains $\varnothing$, surface spécifique S, état de cristallisation) et des conditions expérimentales. Une étude dilatométrique préliminaire sur deux bauxites, l'une à boehmite, l'autre à hydrargillite, nous a permis de mettre en évidence des comportements totalement opposés : au moment de sa déshydratation la première présente une dilatation brusque, la seconde une contraction (*fig.* 1 A).

Tableau

Échantillons ([3])	Morphologie (*)	Surface spéc. (m^2/g)	Teneur en eau (%)	H_2O/Al_2O_3
B 1 (autoclave)...	Microcristallites (1-5 μm)	1	17	1,18
B 2.............	Assemblages (100 μm) de microsphères (2-5 μm)	82	17,75	1,22
B 4 (autoclave)...	Microcristallites (1-5 μm)	1,5	16,5	1,15
B 5.............	Nodules sphériques (10-40 μm)	100	28,05	2,20

(*) Les diagrammes de diffraction X en chambre de Guinier mettent en évidence un état de cristallisation très net pour B 1 et B 4, moins net pour B 2. L'échantillon B 5 est très mal cristallisé (raies très floues).

Nous avons représenté sur les figures 1 B et 1 C les courbes dilatométriques (appareil Chevenard) observées, en montée linéaire de température (300°/h) au cours de l'évolution thermique à l'air de quatre

boehmites à l'état de poudre compactée sous 1500 bars, et dont les caractéristiques sont mentionnées dans le tableau, ainsi que celles relatives à une hydrargillite (Ø = 30-50 μm) et à une bayérite fine, toutes deux susceptibles de conduire à la formation transitoire de boehmite ([2]) au cours de leur déshydratation à l'air.

Les résultats expérimentaux attirent les remarques suivantes :

— les boehmites d'autoclave présentent une dilatation *abc* entre 25 et 480°C, puis une très légère contraction *cd* immédiatement suivie d'une

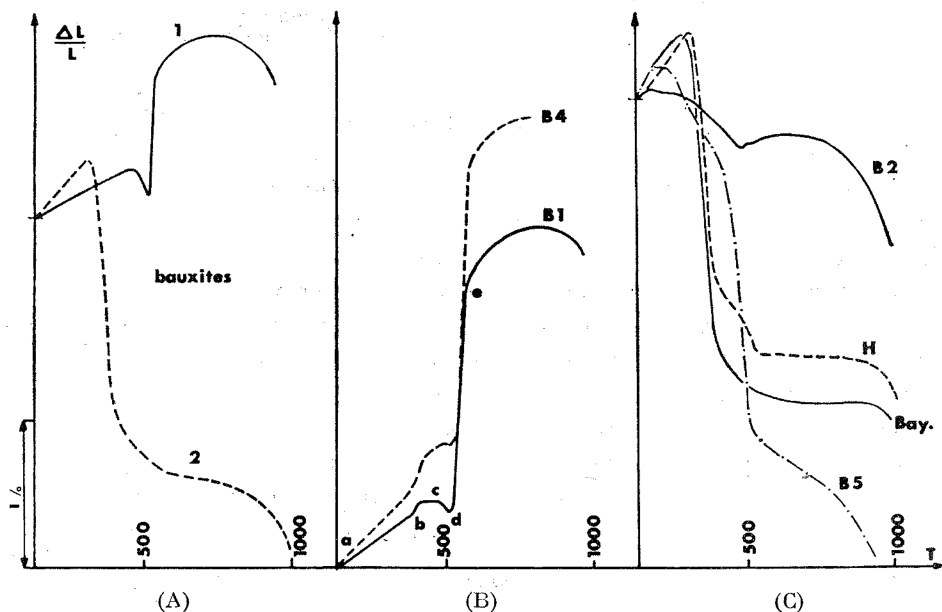


Fig. 1

(A) Courbes dilatométriques de bauxites à boehmite (courbe 1) et à hydrargillite (courbe 2).
(B) et (C) Courbes dilatométriques des boehmites (B 1, B 2, B 4, B 5), de l'hydrargillite (H) et de la bayérite (Bay.).

dilatation *de* très marquée entre 510 et 560°C (la variation de longueur relative de l'éprouvette peut atteindre 1,6 %);

— la boehmite B 5, l'hydrargillite et la bayérite ne manifestent que des contractions dans l'intervalle de température étudié;

— la boehmite B 2 présente un comportement intermédiaire mais l'anomalie de dilatation *de* n'est pratiquement pas décelable.

Un essai par thermogravimétrie (courbe A. T. G. *fig.* 2 A) effectué sur une poudre de boehmite B 1 compactée dans les mêmes conditions que pour les essais dilatométriques montre que le point d'inflexion de la courbe de perte de masse se situe au niveau de l'anomalie de dilatation *de*. Cette dilatation est donc directement liée à la réaction de déshydratation

du solide. Nous l'interprétons comme le résultat d'une évolution texturale particulière, phénomène déjà observé dans le cas de décompositions thermiques de certains silicates ([4]). En effet, il ne peut s'agir d'une transformation du second ordre ou de la manifestation d'un polymorphisme de l'alumine de transition formée car l'intensité de la discontinuité *de* tend vers zéro quand la pression de compactage décroît (*fig.* 2 C) et cette dilatation se manifeste à température plus basse quand on diminue la vitesse de chauffe (*fig.* 2 B), phénomènes que nous n'avons jamais observés

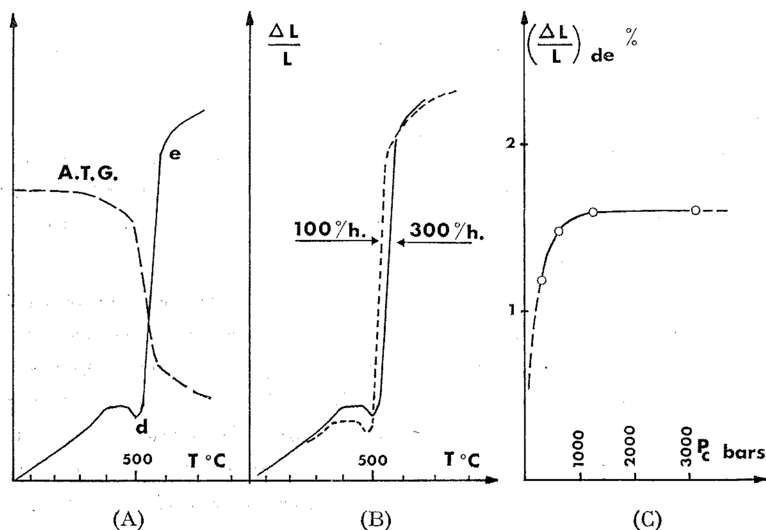


Fig. 2

(A) Courbe A. T. G. et courbe dilatométrique de la boehmite B 1.
(B) Influence de la vitesse de chauffe sur la courbe dilatométrique de la boehnrite B 1.
(C) Variation de l'intensité de dilatation *de* en fonction de la pression de compactage P_c.

en dilatométrie dans le cas des transformations précitées. On sait ([5]) que l'apparition de la phase résultant de la décomposition des boehmites d'autoclave se traduit par une augmentation importante de la surface spécifique et de la porosité du solide, phénomène qui est plus marqué à la pression atmosphérique que sous vide, donc qui doit être favorisé par l'état compacté de la poudre.

Le fait de ne pas observer la dilatation *de* sur les courbes dilatométriques des trihydrates d'alumine est lié au caractère particulier de la boehmite qui apparaît comme phase transitoire et dont le comportement est analogue à celui des boehmites gels (déshydratation à température plus basse et à surface sensiblement constante).

Dans le but de relier les phénomènes observés à des filiations particulières, nous avons effectué les diagrammes de diffraction X en chambre

de Guinier sur les poudres compactées dont le traitement thermique a été interrompu à 500, à 600 et à 1000°C et immédiatement refroidies. Dans le cas des boehmites d'autoclave, les diagrammes après traitement du solide à 500°C manifestent la présence de boehmite non transformée et d'une *phase transitoire* différente des alumines reconnues jusqu'à maintenant ([2]). Cette phase persiste à 600°C à côté d'alumine $\varkappa'$, mais disparaît au profit de cette alumine après traitement prolongé à 600°C.

Avec l'échantillon B 2 certaines raies de la boehmite deviennent diffuses à 500°C et le diagramme à 600°C correspond à celui de l'alumine $\varkappa'$. On ne décèle pas la présence de la phase transitoire du cas précédent.

Avec la boehmite B 5 à grande surface, aucune évolution caractéristique ne se manifeste entre 500 et 600°C : les diagrammes correspondent à une alumine très mal cristallisée, probablement γ.

On note par contre une quasi identité des phases produites à 1000°C quel que soit le solide étudié : les diagrammes manifestent la présence d'alumines mal cristallisées (mélange $\theta + \delta$) mais les raies de B 5 sont toutes légèrement décalées.

En conclusion, ces évolutions et plus particulièrement celle des échantillons à faible surface sont en relation étroite avec les observations dilatométriques et certainement liées au compactage initial des poudres : on sait que le compactage des boehmites modifie certaines liaisons hydrogène ([6]), il peut modifier également le processus de déshydratation. En outre, l'étude dilatométrique comparée des boehmites cristallisées et des autres hydrates d'alumine est susceptible de trouver une application immédiate pour une identification rapide des constituants des bauxites comme nous le verrons ultérieurement.

(*) Séance du 3 janvier 1972.

([1]) Y. Trambouze, *L'aluminium*, dans P. Pascal, *Traité de Chimie minérale*, VI, 1961, p. 578-585.

([2]) H. Thibon, J. Charrier et R. Tertian, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1951, p. 384.

([3]) Les échantillons nous ont été fournis par M. V. Mathieu (B 1), J. Charrier (Société Péchiney) (B 4 et B 5), et la Société Alu-Suisse (B 2).

([4]) S. Caillère et S. Hénin, *Minéralogie des argiles*, Masson et C[ie], Paris, 1963, p. 127 et M. Murat, *I. C. T. A.*, III, Davos, août 1971 (sous presse).

([5]) M. Petitjean, *Thèse*, Lyon, 1955.

([6]) J. Rouquerol, J. Fraissard, M. V. Mathieu, J. Elston et B. Imelik, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 4233.

Université Claude Bernard, Lyon-I.

M. M. :

Laboratoire de Chimie appliquée et de Génie chimique;

M. C. :

Laboratoire de Chimie physique;

43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918, 69-*Villeurbanne, Rhône.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Migrations et changements de phase du brome dans ses composés résiduels avec le carbone.* Note (*) de MM. **André Marchand** et **Jean-Claude Rouillon**, transmise par M. Adolphe Pacault.

La dilatation thermique, l'anisotropie magnétique, la résistivité électrique, et l'espacement des couches graphitiques des composés résiduels pyrocarbone-brome présentent des cycles d'hystérèse en fonction de la température. On propose un modèle permettant de rendre compte qualitativement de l'ensemble des phénomènes observés jusqu'à présent.

Divers auteurs ont observé des phénomènes d'hystérèse lorsqu'un composé résiduel carbone-brome est porté à haute température (plus de 200°C) puis refroidi. Ces phénomènes concernent jusqu'à présent la dilatation thermique [(1), (2), (3)], l'espacement des couches graphitiques (4), l'anisotropie diamagnétique (5) et la résistivité électrique (6), mais il ne paraît pas douteux que d'autres seront découverts dans un proche avenir.

Des éléments d'interprétation ont été proposés, impliquant d'une part la dilatation de « bulles » de brome gazeux dans la structure lamellaire [(2), (3)], d'autre part une migration du brome [(4), (6)] qui serait au moins en partie inclus à température ordinaire entre les couches graphitiques, et qui en serait exclus à haute température. L'objet de la présente Note est de donner quelques résultats expérimentaux complémentaires concernant l'anisotropie magnétique et la résistivité et de proposer un modèle cohérent permettant de rendre compte de l'ensemble des phénomènes observés jusqu'à présent.

A. Résultats complémentaires. — Lors de publications antérieures [(5), (8)] nous avons montré que les variations thermiques de l'anisotropie magnétique $\Delta\chi$ et de la résistivité $\rho_{\parallel}$ (mesurée parallèlement au plan de dépôt) des composés résiduels pyrocarbone-brome présentent un « cycle d'hystérèse » par rapport à la température T, et nous avons étudié la variation de ce « cycle » en fonction du taux de brome résiduel.

Nous avons poursuivi ce travail en examinant la « réversibilité » ou « l'irréversibilité » de chaque branche du cycle de l'anisotropie magnétique (*fig.* 1). Nous avons constaté que les branches AB, CD et EF (figurées en trait interrompu) sont « réversibles » en ce sens qu'on peut les parcourir indifféremment dans le sens des températures croissantes ou décroissantes. Par contre, les branches BC et DE (trait plein) ne peuvent être parcourues que dans le sens indiqué par les flèches (T croissante sur BC et décroissante sur DE); nous les appelons « irréversibles » : si on fait croître T à partir d'un point de DE, par exemple K ou L, $\Delta\chi$ évolue dans les directions indiquées par les petites flèches issues de K ou L. De même, si T décroît à partir d'un point de BC, $\Delta\chi$ évolue comme l'indiquent les flèches issues de H ou J.

Il a été montré [8] en comparant l'anisotropie magnétique de ces composés résiduels avec celle des mêmes pyrocarbones dopés au bore que (*fig.* 1) :

— la branche réversible CD correspond à un dopage constant indépendant de T;

— les branches réversibles AB et EF correspondent à des dopages croissants avec T;

— la branche irréversible BC correspond à un dopage décroissant;

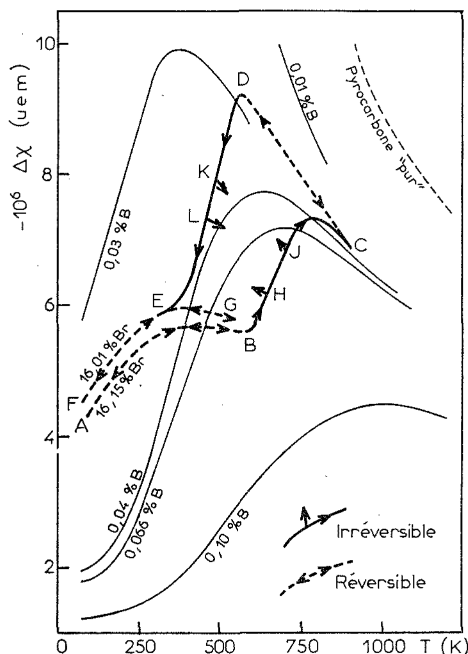


Fig. 1

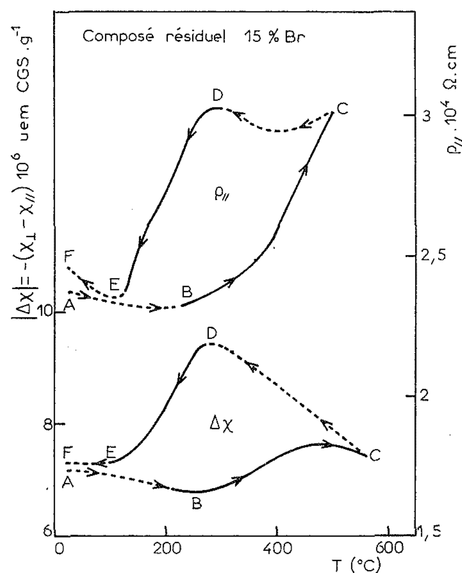


Fig. 2

— la branche irréversible DE correspond à un dopage croissant.

La figure 2 montre ensemble le cycle de diamagnétisme et celui de résistivité d'un même échantillon. On y a indiqué les branches « réversibles » et « irréversibles ». Il apparaît clairement, comme on pouvait d'ailleurs s'y attendre, que le dopage croissant correspond à une diminution de résistivité, et inversement.

B. Modèle proposé. — Compte tenu des éléments suggérés par les auteurs antérieurs [(2), (3), (4), (6)] nous proposons d'expliquer l'ensemble de ces phénomènes de la manière suivante :

1° Le composé résiduel est constitué, à température ordinaire, de trois phases :

— brome « condensé » (dans les pores du solide probablement);

— brome gazeux (dans les pores et défauts de structure);

— solution solide de carbone et de brome (on peut penser que le brome se trouve d'une part « piégé » de manière pratiquement irréversible dans les défauts du réseau graphitique et aux bords des cristallites et d'autre part inséré de manière réversible et non stœchiométrique entre certaines couches graphitiques).

2° Un tel système à deux constituants est donc univariant. La pression P du brome gazeux en équilibre avec le brome « condensé » ne dépend que de la température T. Il en est de même de la proportion de brome inséré entre les couches graphitiques. L'augmentation de T provoque un accroissement très rapide de P, et une progression du taux de brome inséré, d'où une augmentation du dopage. Ces variations de T correspondent aux « branches réversibles » AB et EF.

3° Lorsque T croît, l'augmentation de P implique une diminution de la quantité de brome « condensé », et cette phase disparaît à une certaine température T_B correspondant au point B du cycle. Si T croît au-delà de T_B, le système n'a plus que deux phases et devient divariant. La pression P du brome gazeux, qui dépend alors à la fois de T et du volume poreux offert au gaz, augmente moins vite que précédemment, et devient trop faible pour maintenir en place le brome inséré : celui-ci évacue les couches graphitiques. Ce phénomène, qui correspond à la branche BC du cycle, se manifeste par une décroissance de l'espacement des couches carbonées (4) et une diminution du dopage. En outre si, à partir d'un point tel que H ou J (*fig.* 1), la température diminue, P diminue et le dopage également : la branche BC est donc effectivement irréversible puisque toute variation de T y provoque une évacuation du brome inséré et une diminution du dopage.

Au voisinage du point C (température T_C), tout le brome inséré a été évacué des couches graphitiques.

4° L'accroissement de pression du gaz entre A et C provoque une dilatation thermique anormalement élevée de l'échantillon [(1), (2), (3)]. Mais lors du refroidissement les tensions internes du solide maintiennent le volume poreux à des valeurs supérieures à celles observées aux températures croissantes : c'est l'origine de l'hystérèse de dilatation thermique, qui fut la première signalée [(1), (2), (3)].

5° Il en résulte que la pression de brome (qui, dans le système divariant dépend à la fois de T et du volume poreux) diminue plus vite à température décroissante à partir de T_C qu'elle n'augmente à température croissante jusqu'à T_C. La ré-insertion du brome entre les couches carbonées ne se produit donc, qu'à une température T_D très inférieure à T_C.

6° Lorsque tout le brome inséré a été évacué des couches graphitiques, le dopage du carbone est uniquement du aux atomes de brome, accepteurs d'électrons, piégés irréversiblement aux défauts de réseau et aux bords

des cristallites. La température n'a plus d'influence sur le dopage, tant qu'elle ne s'est pas abaissée suffisamment pour provoquer une ré-insertion du brome (branche « réversible » CD de la figure 1).

7° Quand T décroît à partir de T_D, le brome se ré-insère progressivement et la branche « irréversible » DE correspond à une évolution inverse de celle de BC : toute variation de T à partir d'un point tel que K ou L provoque une ré-insertion, donc une augmentation du dopage. En E la pression P est assez basse pour qu'un excédent de brome se condense : l'hystérèse du volume poreux implique $T_E < T_B$.

8° Le système est redevenu univariant ($T < T_E$) : l'évolution réversible correspondant à la branche EF est identique à celle de AB.

9° Notons encore qu'à $T < T_E$, le système étant univariant, la proportion de brome inséré ne dépend que de T et les propriétés de tous les composés résiduels seraient identiques si les quantités de brome piégées aux défauts de réseau et aux bords des cristallites n'étaient pas différentes. En fait ces quantités diminuent en même temps que le taux global de brome de l'échantillon : au fur et à mesure que les composés résiduels s'appauvrissent en brome, leur dopage global diminue donc, et (à T donnée $< T_E$) leur anisotropie magnétique et leur résistivité augmentent [(5), (8)].

Il semble donc que le modèle proposé rende bien compte, au moins qualitativement, de l'ensemble des phénomènes observés. Il reste à voir s'il en donne aussi une représentation quantitative satisfaisante.

(*) Séance du 20 décembre 1971.

(1) J. E. Brocklehurst, *Nature*, 194, 1962, p. 247.

(2) W. H. Martin et J. E. Brocklehurst, *Carbon*, 1, 1964, p. 133.

(3) K. Aoki, T. Hirai et S. Yajima, *J. Mat. Sc.*, 6, 1971, p. 140.

(4) Y. Takahashi, K. Miyauchi et T. Mukaibo, *Tanso*, 60, 1970, p. 8.

(5) A. Marchand, J. C. Rouillon et F. Courtois d'Arcollières, *10th Carbon Conference*, Communication 203, Lehigh University, 1971.

(6) K. Miyauchi, Y. Takahashi et T. Mukaibo, *Carbon*, 1971 (sous presse).

(7) A. Marchand et E. Dupart, *Carbon*, 5, 1967, p. 453; A. Marchand et M. F. Castang-Coutou, *Ibid.*, 9, 1971, p. 593.

(8) A. Marchand et J. C. Rouillon, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 112.

Centre National de la Recherche Scientifique,
Centre de Recherche Paul Pascal,
Domaine Universitaire,
33-*Talence, Gironde.*

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Cinétique de la décomposition du méthane sur un filament de carbone porté à très hautes températures.* Note (*) de MM. André Wehrer, Xavier Duval et Pierre Wehrer, présentée par M. Maurice Letort.

La cinétique de la décomposition hétérogène du méthane sur un filament de carbone porté à hautes températures présente des particularités apparentées à celles qui font l'originalité des cinétiques des réactions de gazéification du carbone.

Les réactions de gazéification du carbone aux très hautes températures — supérieures à 1000°C — ont révélé des comportements cinétiques inhabituels. C'est qu'en effet la surface du carbone ne se maintient pas identique à elle-même dans ces conditions de gazéification variées, mais acquiert au contraire une réactivité propre qui dépend essentiellement des conditions de température et de pression. Les modifications correspondantes de l'état de surface sont de nature encore hypothétique, mais elles sont propres au carbone et se sont manifestées, comme il était prévisible, quel que soit le réactif utilisé dans la réaction de gazéification [(1), (2), (3)]. On a d'autre part, observé un parallélisme dans l'activité de la surface vis-à-vis d'une réaction de gazéification et d'une réaction simultanée de décomposition (4). Nous nous sommes proposé d'observer si de telles évolutions de réactivité superficielle ne pouvaient se manifester dans des réactions conduisant au contraire à un dépôt de carbone. Le réactif mis en jeu est alors un composé organique dont la décomposition hétérogène conduit à la formation de carbone dit pyrolytique.

Ces réactions ont fait l'objet de nombreux travaux d'importance pratique, concernant la formation du carbone pyrolytique ou des noirs de carbone à partir d'hydrocarbures (5). Les résultats sont cependant inexploitables de notre point de vue, car les pressions utilisées empêchent de débrouiller nettement les rôles respectifs des processus hétérogènes et homogènes et les effets de diffusion.

Le dispositif expérimental est celui utilisé habituellement pour l'étude des réactions de gazéification du carbone à hautes températures : un courant de méthane sous de très basses pressions — quelques 10^{-3} Torr — passe sur un filament de carbone chauffé électriquement par effet Joule. Un spectromètre de masse permet l'analyse des produits de réaction.

L'hydrogène constitue l'unique produit de réaction jusqu'à 1600°C. Au-delà de cette température, on voit apparaître de l'éthane et de l'éthylène, mais en bien plus faible quantité. La fraction de collisions efficaces (le rendement de choc F) de la décomposition du méthane est extrêmement faible : sa valeur maximale, vers 2 000°C est d'environ 10^{-5}. Cette valeur se rapporte à l'unité d'aire géométrique du filament car il ne nous a pas

encore été possible de préciser l'état de rugosité des échantillons en raison de la petitesse de leur aire réelle (quelques centimètres carrés).

L'étude détaillée de l'influence de la température sur le cours de la décomposition a été effectuée suivant la méthode habituelle des « sauts de température » : on fait varier brusquement la température de l'échantillon de carbone, dans tout l'intervalle de température exploré 1000-2 100°C. Généralement une telle variation ne conduit pas instantanément à la

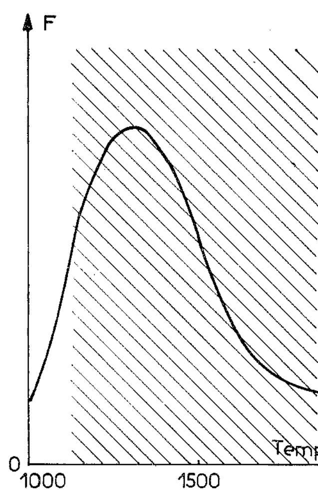


Fig. 1

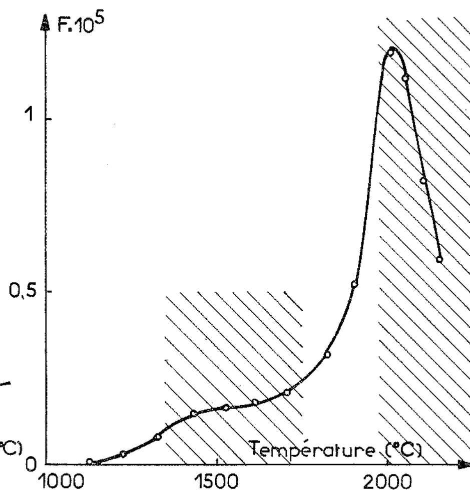


Fig. 2

Fig. 1. — Allure générale de la variation avec la température du rendement de choc stationnaire F d'une réaction de gazéification.

Fig. 2. — Variation avec la température du rendement de choc stationnaire F de la décomposition du méthane ($P_{CH_4} = 5.10^{-3}$ Torr).

vitesse stationnaire caractéristique des nouvelles conditions. On enregistre au préalable un régime transitoire au cours duquel la vitesse de réaction évolue continuement vers sa valeur stationnaire d'une manière qui dépend étroitement des expériences immédiatement antérieures. Ce sont très exactement des phénomènes de ce type que l'on observe dans les réactions de gazéification du carbone et auxquels on donne le nom d'hystérèse parce qu'ils constituent d'authentiques effets de mémoire. Cette similitude se confirme si l'on considère le sens des hystérèses lorsque l'on passe de l'état stationnaire caractéristique d'une température T_1 à celui propre à une température T_2 : la nouvelle vitesse stationnaire est atteinte par valeurs inférieures si $T_2 < T_1$ et par valeurs supérieures si $T_2 > T_1$. En d'autres termes, après une élévation de températures, l'état de surface évolue dans le sens d'une désactivation de l'échantillon, après une diminution de température dans le sens d'une activation.

Cependant, si l'on pousse plus loin l'analyse de la cinétique, des différences apparaissent entre les deux sortes de réaction.

Considérons d'abord l'évolution des vitesses de réaction stationnaires en fonction de la température. Si dans toutes les réactions de gazéification la courbe de rendement de choc présente immanquablement un maximum bien marqué (*fig.* 1), il n'en est pas de même dans le cas de la décomposition du méthane (*fig.* 2). Certes, on y distingue un maximum aigu, mais celui-ci est déplacé à des températures tout à fait inhabituelles, vers 2 000°C. De plus, la courbe présente une autre anomalie entre 1400 et 1700°C où l'on enregistre une diminution locale du coefficient thermique de la réaction.

En ce qui concerne maintenant les régimes transitoires, ceux-ci ne se manifestent pas également dans tout l'intervalle 1000-2 100°C. En le parcourant par sauts de température d'amplitude de plus en plus faible, on arrive à délimiter deux zones distinctes dans lesquelles l'existence d'hystérèses dénote que la surface du carbone évolue avec la température de réaction : d'une part entre 1350 et 1750°C, d'autre part au-delà de 2 000°C (ces deux zones sont hachurées sur la figure 2). Dans chacun des domaines qui sont extérieurs aux deux zones précitées l'état de surface du carbone reste, globalement, identique à lui-même; ceci se traduit, après un changement de température, par l'obtention immédiate des nouvelles vitesses stationnaires. Rappelons que dans les réactions de gazéification la même pratique expérimentale n'avait permis de mettre en évidence qu'une seule zone où l'état de surface du carbone évolue avec la température de réaction.

Ces différences formelles entre les cinétiques des deux sortes de réactions ne doivent pas masquer, sur le fond, des concordances révélatrices : les intervalles de températures dans lesquels l'état de surface du carbone est une fonction de ce paramètre — les zones hachurées — coïncident avec ceux où la courbe des vitesses stationnaires s'écarte le plus de l'allure régulièrement croissante qui devrait être normalement la sienne. Il n'est donc pas douteux que — comme cela a déjà été établi antérieurement pour les réactions de gazéification — les anomalies de la courbe des états stationnaires proviennent de ce même réarrangement de la surface du carbone que l'on peut observer, en quelque sorte sur le vif, au cours des régimes transitoires. Cette corrélation entre les deux aspects de la cinétique — les états transitoires et les états stationnaires — se vérifie d'ailleurs sur le plan quantitatif : dans l'intervalle 1350-1750°C les régimes transitoires sont peu marqués ce qui dénote des changements mineurs de l'état de surface; ce faible réarrangement de la surface est lié à une anomalie peu spectaculaire dans la courbe des états stationnaires. En revanche au-delà de 2 000°C les hystérèses rappellent par leur importance celles observées dans les réactions de gazéification; de fait, il leur correspond sur la même courbe un maximum aigu.

Il importe de noter — et c'est là encore un point commun avec les réactions de gazéification — que les domaines des anomalies cinétiques dépendent de la valeur de la pression : une élévation de celle-ci entraîne leur déplacement vers des températures plus élevées.

En définitive, si le comportement cinétique de la réaction de décomposition du méthane ne s'identifie pas à ceux des réactions de gazéification, il présente néanmoins avec eux des analogies saisissantes.

Au stade actuel de nos recherches, nous ne disposons pas encore d'assez d'éléments pour donner une explication fondée des phénomènes observés. S'agit-il, banalement, de variations réversibles de la rugosité superficielle du carbone avec la température qui, en favorisant plus ou moins l'accommodation des molécules froides incidentes, faciliteraient en proportion une décomposition purement thermique du méthane? A-t-on plutôt affaire à des variations qualitatives de la surface du carbone qui — comme l'avait proposé X. Duval à propos des réactions de gazéification [6] — s'enrichirait plus ou moins en sites particulièrement réactifs sur lesquels s'opérerait, après chimisorption, la décomposition du méthane? Ou bien encore la désactivation qui entraîne une chute brutale de la vitesse de réaction aux très hautes températures est-elle en rapport avec la vaporisation alors non négligeable du carbone? Des travaux sont actuellement poursuivis au laboratoire pour tenter d'apporter des réponses à ces questions. Ils ont déjà montré que le cas du méthane n'était pas particulier car on observe des comportements analogues avec l'éthane, l'éthylène et l'acétylène.

(*) Séance du 3 janvier 1972.

(1) X. Duval dans *Les Carbones*, Masson et Cie, Paris, 2, 1965, p. 256.
(2) P. Wehrer et X. Duval, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 432.
(3) P. Wehrer, *Thèse*, Nancy, 1971.
(4) R. Sauvageot, P. Wehrer et X. Duval, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1448.
(5) H. B. Palmer et C. F. Cullis dans *Chemistry and Physics of Carbon*, M. Dekker Inc., 1, 1965, p. 265.
(6) X. Duval, *Ann. Chim.*, 10, 1955, p. 903.

Centre de Cinétique
physique et chimique du C. N. R. S.,
route de Vandœuvre,
54-Villers-Nancy,
Meurthe-et-Moselle.

ÉLECTROCHIMIE. — *Cinétique de réduction de l'hydrogène sur une électrode présentant une transformation ordre-désordre.* Note (*) de

MM. **Maurice Bonnemay, Guy Bronoël, Jacques Fauconnier** et Mme **Georgette Picq**, présentée par M. Georges Champetier.

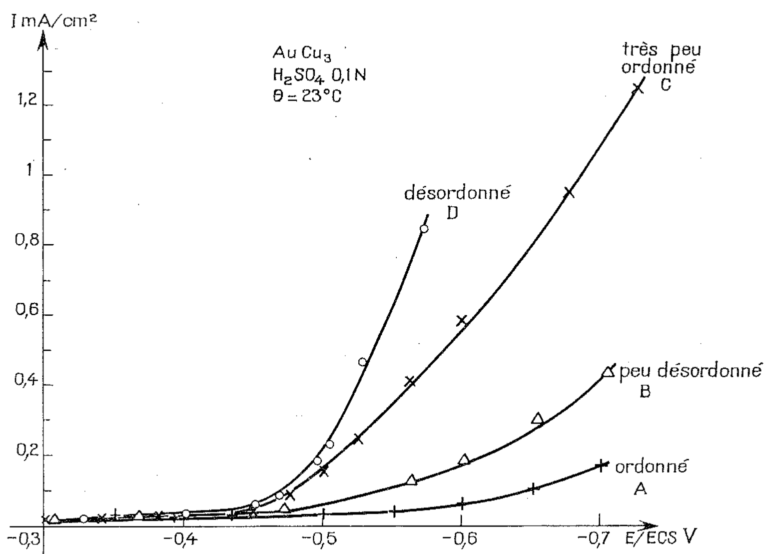
De très nombreux travaux [(1), (2)] ont traité des relations existant entre la nature des électrodes et la cinétique de la réaction d'oxydoréduction de l'hydrogène. En revanche, les études ayant eu pour but de déterminer comment varie la vitesse de cette réaction en fonction de la structure d'une électrode de composition constante sont très rares. Or, il existe un certain nombre d'alliages dont on peut, par traitement thermique, faire aisément varier l'arrangement cristallin, ce qui se traduit par une modification sensible de leurs propriétés physiques. Tel est le cas des solutions solides binaires présentant une transformation ordre-désordre. L'alliage Au-Cu à 50 at. % a été particulièrement bien étudié au point de vue de cette transformation (3). Cet alliage obtenu brut de trempe se caractérise par un arrangement désordonné de ces constituants tandis que, refroidi très lentement après fusion, il présente un ordre de longue distance tel que puisse être définie une surstructure. Des revenus de durée et de température adéquates effectués sur l'état trempé permettent l'obtention de structures cristallines intermédiaires entre l'état ordonné et l'état désordonné.

Pour quatre électrodes Au-Cu de même surface réactionnelle différant seulement par l'organisation de leur structure cristalline : désordonnée (D), ordonnée (A), intermédiaires [très peu ordonnée (C), peu désordonnée (B)], on se propose de déterminer les caractéristiques cinétiques de la réaction d'oxydoréduction de l'hydrogène.

Compte tenu de l'alliage et surtout à cause du cuivre, il apparaît que les mesures ne peuvent être effectuées que pour un domaine de potentiels très cathodiques où l'on est certain que l'alliage n'est pas recouvert d'oxyde. Une prépolarisation à la limite la moins négative de ce domaine permet de réduire les oxydes initialement formés. La solution électrolytique était H_2SO_4, 0,1 N, la température étant maintenue à 23°C. L'électrode en forme de disque pouvait être animée d'un mouvement de rotation afin de réduire les effets de polarisation de concentration; il a été montré qu'avec une vitesse de rotation de l'ordre de 2 000 tr/mn, les courbes de polarisation obtenues étaient seulement fonction de la cinétique des processus interfaciaux. Les courbes de polarisation obtenues à l'état stationnaire sont représentées sur la figure. On constate que la vitesse globale de la réaction $2\,H^+ + 2\,e \rightarrow H_2$ est d'autant plus grande que la structure est plus

désordonnée. L'effet de l'arrangement structural peut être considéré comme important puisque l'on peut observer que la densité de courant obtenue pour une surtension de 250 mV varie d'un facteur 20 suivant l'état cristallin de l'électrode.

Deux principales causes peuvent être invoquées pour rendre compte des variations de la cinétique réactionnelle en fonction de l'arrangement cristallin. Il peut s'agir, soit d'une modification du nombre des sites actifs ou

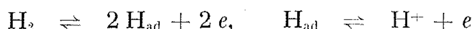


Courbes de polarisation relatives à l'évolution de l'hydrogène sur des alliages Au-Cu dont l'ordre structural est différent.

de la hauteur des barrières énergétiques impliquées dans une chaîne réactionnelle, soit d'un changement dans la nature même du mécanisme de la réaction. Il importe donc de connaître pour les différentes électrodes étudiées le mécanisme impliqué. Alors que, bien souvent, l'examen de la forme des courbes de polarisation dans leur domaine anodique permet de préjuger du mécanisme de la réaction, les courbes cathodiques, qui, seules dans ce cas, ont pu être obtenues, sont peu significatives. En fait, on constate que toutes les analyses, relatives à la cinétique H^2/H^+, qui ont été tentées à partir seulement d'informations stationnaires, ont nécessité souvent implicitement l'adoption d'hypothèses quant à, d'une part, la nature des étapes de la réaction et, d'autre part, leurs vitesses relatives. En revanche, l'analyse du comportement d'un tel système en régime transitoire, sans pouvoir donner une certitude absolue quant au mécanisme réactionnel, permet d'obtenir, sur celui-ci, beaucoup plus d'informations. C'est ainsi qu'ont été effectuées des mesures consistant en la détermination du signal

$I = f(t)$ obtenu en réponse à une impulsion potentiostatique d'amplitude bien déterminée. Comme on peut définir un domaine d'observation durant lequel les effets capacitifs dus à la charge de la double couche sont devenus négligeables et que, d'autre part, les phénomènes de transport ont été rendus non gênants, il est possible de confronter la fonction expérimentale $I = f(t)$ à la fonction théorique calculable [4] à partir des équations caractéristiques de chaque mécanisme pouvant exister.

Pour le mécanisme du type :

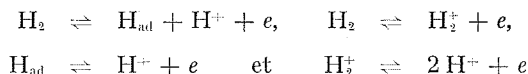


$$H_2 \rightleftharpoons 2\,H_{ad} + 2\,e, \qquad H_{ad} \rightleftharpoons H^+ + e$$

en admettant que les phénomènes d'adsorption ne se caractérisent pas par une variation des énergies d'activation avec le degré de recouvrement, on peut montrer que

$$(1) \qquad I_{(t)} = A + \frac{1}{-D + B \exp Ct}.$$

Pour le mécanisme électrochimique, ou pour celui type Heyrowski :



$$H_2 \rightleftharpoons H_{ad} + H^+ + e, \qquad H_2 \rightleftharpoons H_2^+ + e,$$
$$H_{ad} \rightleftharpoons H^+ + e \quad \text{et} \quad H_2^+ \rightleftharpoons 2\,H^+ + e$$

suivant les mêmes approximations quant à la cinétique des phénomènes d'adsorption, on obtient dans les deux cas :

$$(2) \qquad I_{(t)} = A' - B' \exp - c'\,t.$$

La confrontation [5] à l'aide d'un ordinateur des formes théoriques exprimées par (1) et (2) avec les courbes obtenues expérimentalement a permis de constater que la fonction (2) conduisait à la meilleure identification pour tous les états structuraux étudiés. On peut donc en conclure que la modification de la cinétique observable lorsque l'arrangement cristallin varie, n'est pas due à un changement dans la nature du mécanisme réactionnel. Les effets observés pourraient alors être imputés à une variation du nombre des sites actifs ou à une modification des énergies d'activation. Il semble bien que ce soit ce dernier terme qui est intéressé compte tenu de l'importance des variations observées. Malheureusement, il est difficile de préciser quelle est l'étape qui, dans la chaîne réactionnelle, est concernée lorsque les vitesses propres à chaque acte élémentaire ne sont pas très différentes. Tel est le cas des systèmes étudiés où cette situation conduit à ne pas pouvoir observer une relation linéaire entre log I et la surtension η.

En définitive, ces résultats montrent, contrairement à l'opinion formulée entre autres par Kita ([2]) que les effets de structure ne peuvent être considérés comme négligeables dans la cinétique des réactions électrocatalytiques.

(*) Séance du 8 décembre 1971.

([1]) J. O'M. Bockris et H. Wroblowa, *J. Electroanal. Chem.*, 7, 1964, p. 428-451.

([2]) H. Kita, *J. Electrochem.*, 11, 1966, p. 1094-1105.

([3]) A. Guinier, *J. Phys. Soc.*, 57, 4, 1945, p. 312-322.

([4]) M. Bonnemay et G. Bronoël, *C. R. Journées int. d'Étude des Piles à combustible*, Bruxelles, juin 1969, Presses Acad. Eur., p. 243.

([5]) A. Bonnemay, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1514 et 271, série C, 1970, p. 658.

Laboratoire d'Électrolyse
du C. N. R. S.,
1, *place Aristide-Briand,*
92-*Bellevue,*
Hauts-de-Seine.

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude de la variation de la tension interfaciale mercure-solution avec la température.* Note (*) de M. **Pierre Vanel**, présentée par M. Georges Champetier.

Les courbes électrocapillaires d'une solution décinormale de nitrate de potassium ont été tracées par la méthode du temps de goutte aux températures de 4 ± 0,1, 25 ± 0,1, et 45 ± 0,1°C. Les courbes représentant la variation de la charge de l'électrode en fonction du potentiel ont été obtenues par différentiation graphique.

On trouve dans la littérature de nombreuses études qui ont trait à la variation avec la température de plusieurs paramètres caractéristiques de la structure de la double couche électrochimique, et plus particulièrement en ce qui concerne l'interface mercure-solution. Cependant presque toutes ces études ont été faites à partir de mesures de capacité différentielle, et finalement il n'existe, pour ainsi dire, aucune donnée précise sur la variation de la tension interfaciale mercure-solution avec la température. Ainsi selon Barradas [1] les variations seraient minimes, alors que d'après Hansen et coll. [2] une différence de 0,9°C provoquerait une variation de la tension interfaciale de 0,2 dyne.cm^{-1}, bien qu'aucun résultat ne soit cité à l'appui de cette affirmation.

Il est vrai que Anderson et Parsons [3], ainsi que Barradas et Hermann [4] ont plus récemment étudié la variation de la tension interfaciale, mesurée par un électromètre de Lippmann, avec le potentiel à différentes températures respectivement dans les solutions de iodure de potassium et de chlorure de lithium. Cependant, ni l'un ni l'autre ne donne de valeur ou d'ordre de grandeur de cette variation.

Par ailleurs, Bordi et Papeshi [5] déclarent que les courbes électrocapillaires pour une solution molaire de nitrate de potassium à 15 et 19°C seraient identiques. Ces derniers résultats semblent être en contradiction avec ceux obtenus par des mesures de capacité différentielle et plus particulièrement dans le domaine de potentiels positifs caractérisés, pour des solutions de nitrate par l'existence d'un « hump » sur la courbe de capacité différentielle, lequel « hump » diminue [6] sensiblement avec la température.

C'est donc dans le but de résoudre cette anomalie que l'on a entrepris l'étude des courbes électrocapillaires obtenues avec une solution de nitrate de potassium 0,10 M aux températures 4,0 ± 1, 25,0 ± 0,1 et 45,0 ± 0,1°C. L'appareillage et la technique utilisés sont les mêmes que ceux précé-

demment décrits [7]. Les potentiels sont mesurés par rapport à une électrode au calomel KCl 0,1 M, dont la température est la même que celle de la cellule de mesure.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau ci-dessous. La précision de ces mesures varie entre 0,5 et 1 dyne.cm^{-1}, et elle est d'autant meilleure que l'on opère à température élevée. On note en particulier une variation importante de la tension interfaciale avec la température au voisinage du maximum électrocapillaire où elle atteint plus de 20 dynes.cm^{-1} pour une différence de 41°C.

TABLEAU

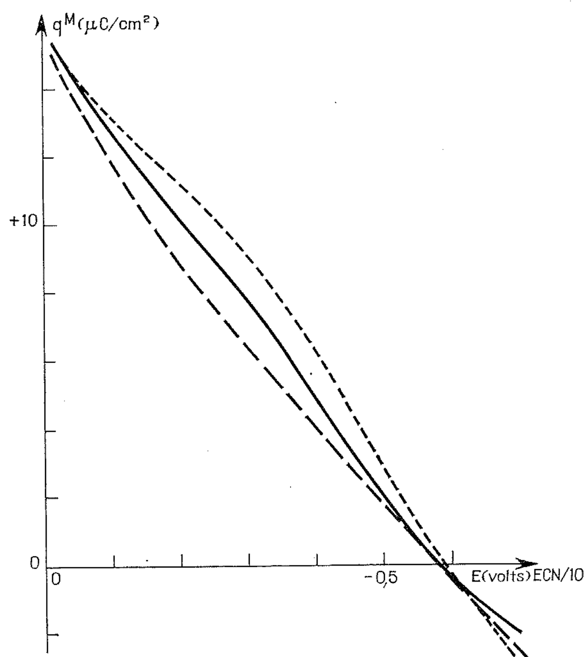
E (volts) E — C (N/10)	σ (dynes.cm^{-1}) 4°C	25°C	45°C
+0,10	370,7	364,3	355,4
+0,05	379,5	373,3	364,3
0	387,2	381,0	372,9
—0,05	394,7	388,3	379,8
—0,10	401,4	395,3	385,7
—0,15	407,8	401,9	390,8
—0,20	413,2	407,0	395,6
—0,25	418,3	411,7	399,6
—0,30	422,6	415,4	403,1
—0,35	426,5	418,8	405,9
—0,40	429,7	421,4	408,7
—0,45	432,5	423,2	410,9
—0,50	433,7	424,8	412,1
—0,60	434,4	425,0	413,3
—0,70	432,1	423,8	412,2
—0,80	427,5	420,3	408,2
—0,90	422,0	413,8	402,6
—1,00	413,4	405,7	395,5
—1,10	403,5	396,1	387,3
—1,20	391,5	383,9	376,4
—1,30	378,1	370,6	364,1
—1,40	362,5	355,3	350,7

La différenciation graphique de ces courbes électrocapillaires permet de tracer les courbes qui représentent la variation de la charge (q^M) par unité de surface de la goutte de mercure, en fonction du potentiel (*fig.*)

On peut vérifier que la courbe tracée à la température de 25°C est en parfait accord avec celle obtenue par Grahame [8] par intégration de la courbe de capacité différentielle. En outre, on observe que ces courbes présentent dans la région précédant le maximum électrocapillaire un « épaulement » qui s'atténue lorsque la température augmente. Ce phénomène concorde parfaitement avec celui observé sur les courbes de capacité

différentielle, à savoir la diminution du « hump » avec l'augmentation de la température, qui a été étudiée par différents auteurs, et en particulier par Grahame ([6]).

Ces résultats montrent qu'il est possible de déterminer facilement et avec précision, par la méthode précédemment décrite ([7]) la variation de la tension interfaciale mercure-solution avec la température, et de véri-



Variation de la charge q^M
en fonction du potentiel à diverses températures.
------- T = 45°C; ——— T = 25°C; .... T = 4°C.

fier que ceux-ci sont comparables à ceux obtenus par des mesures de capacité différentielle. Néanmoins, ils doivent être considérés uniquement comme le point de départ d'une étude beaucoup plus complète et systématique, qui portera sur la variation des excès superficiels et autres paramètres en fonction de la température. Un tel travail, qui ne semble pas avoir été effectué dans le cas du nitrate, devrait apporter de précieux renseignements sur la structure de la double couche et la nature du « hump ».

(*) Séance du 20 décembre 1971.

([1]) R. G. Barradas, *Ph. D. Dissertation*, University of Ottawa, Ottawa, Canada, 1960.

([2]) R. G. HANSEN, D. J. KELSH et D. H. GRANTHAN, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 2316.
([3]) W. ANDERSON et R. PARSONS, *Proc. Intern. Congr. Surface Activity 2nd London*, 3, 1957, p. 45.
([4]) R. G. BARRADAS et E. W. HERMANN, *J. Phys. Chem.*, 73, 1969, p. 3619.
([5]) G. BORDI et G. PAPESCHI, *J. Electroanal. Chem.*, 20, 1969, p. 297.
([6]) D. C. GRAHAME, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 2093.
([7]) E. VERDIER et P. VANEL, *J. Chim. Phys.*, 68, 1971, p. 1437.
([8]) D. C. GRAHAME, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 4423.

Département de Physicochimie colloïdale
du C. N. R. S.,
route de Mende,
B. P. nº 1018,
34-*Montpellier*,
Hérault.

ÉLECTROCHIMIE. — *Analyse spectrométrique de la lumière émise à l'anode pendant l'effet d'anode au cours de l'électrolyse de certaines solutions aqueuses d'électrolytes.* Note (*) de MM. **Pierre Mergault**, **Jean-Claude Valognes**, Mme **Jocelyne Garbarz-Olivier** et M. **Christian Guilpin**, présentée par M. Georges Champetier.

On décrit un dispositif expérimental permettant l'étude spectrométrique de la lumière émise pendant l'effet d'anode. On obtient des raies de spectres atomiques dont l'intensité, l'élargissement et le renversement varient en fonction des conditions expérimentales. Seules les raies ultimes des éléments excités par la décharge apparaissent et ces éléments correspondent aux cations de la solution.

L'effet d'anode dans les solutions aqueuses d'électrolytes a été observé et décrit depuis longtemps [(1), (2)], et plus récemment, Kellog (3) et Piontelli (4) en ont fait une description systématique. Le travail que nous présentons ici a commencé par la recherche de conditions expérimentales (nature et concentration des solutés, nature des électrodes, densités de courant aux électrodes, tensions imposées avec une valeur maximale de 250 V, etc.) telles que la lumière émise à l'anode pendant l'effet d'anode soit suffisamment intense pour en permettre l'analyse spectroscopique.

1. La cellule d'électrolyse utilisée est identique à celle déjà utilisée pour la production et l'étude de l'effet de cathode (5), sauf que le rôle de chacune des électrodes est inversé (la cathode de l'effet de cathode sert ici d'anode et *vice versa*). On sait que la courbe tension-courant se caractérise par une chute brusque de l'intensité du courant traversant la cellule (3) : c'est après cette première chute de l'intensité que la lumière apparaît sur l'anode en même temps que se produisent des crépitements. D'abord très faible, la luminosité des décharges croît avec la tension appliquée entre les électrodes alors que l'intensité du courant ne varie que très peu. La luminance de l'anode croît aussi avec la concentration de la solution utilisée. Nous avons donc systématiquement analysé la lumière pour des solutions concentrées, de 1 à 5 N, avec des tensions appliquées comprises entre 150 et 250 V. Dans le cas des solutions acides, l'émission lumineuse n'est stable, continue et suffisamment intense que pour des concentrations encore plus élevées, 10 N et plus par exemple. Bien que des anodes d'or, de fer, de graphite, aient également permis d'obtenir l'effet d'anode dans des solutions aqueuses, nous nous sommes bornés à étudier l'émission produite sur des anodes de platine.

Nous avons jusqu'à présent observé et étudié l'effet d'anode dans des solutions de chlorures, carbonates et sulfates de métaux alcalins et

alcalino-terreux. Aux tensions étudiées, la luminance de source est la plus élevée dans le cas des carbonates mais l'effet est le plus souvent très instable : des bulles luminescentes se forment autour de l'électrode et crèvent quand elles ont atteint des dimensions de quelques centimètres, ce qui crée de grandes fluctuations dans la lumière émise. La méthode spectrométrique que nous employons n'est donc pas adaptée à l'étude des phénomènes dans les solutions de carbonate.

La lumière est analysée au moyen d'un spectromètre-graphe des établissements « Sopra ». De type Ebert-Fastie, avec une distance focale de 1,20 m, cet appareil est équipé d'un réseau « Bausch » et Lomb de 1220 traits/mm, blazé à 7 500 Å dans le premier ordre. On forme l'image de la source sur la fente d'entrée à l'aide d'une lentille convergente, les distances étant choisies pour que l'étendue du faisceau soit adaptée au spectromètre; à la sortie de celui-ci, la lumière est reçue sur un photomultiplicateur modèle « R.C.A. 4472 » relié à une alimentation T. H. T. « Jobin-Yvon ». Le signal donné par le photomultiplicateur est amplifié par un microvoltmètre modèle P. M. 2435 « Philips », puis envoyé sur un enregistreur modèle P. M. 8100/04 « Philips ».

2. On obtient de cette façon des spectres de raies : ces spectres sont ceux des éléments correspondant aux cations de la solution et, pour les conditions expérimentales décrites, il ne s'agit que des raies ultimes des éléments. De plus, ces raies sont toujours élargies et de largeur bien supérieure à la largeur Doppler.

Avec des solutions d'un sel de sodium, on obtient les raies 5 890,0 et 5 895,9 Å; les raies 3 302,3 et 3 303 Å n'apparaissent que très faiblement. L'aspect du profil des raies 5 890,0 et 5 895,9 Å change beaucoup avec la nature de l'anion ainsi qu'avec la tension appliquée. Dans le cas d'une solution de chlorure de sodium et pour des tensions inter-électrodes comprises entre 130 et 220 V, la largeur des raies croît un peu avec la tension et est de l'ordre de 1,8 Å. Pour des tensions appliquées supérieures à 220 V, le profil change brusquement d'aspect : la largeur des raies passe de 1,8 à 4 Å et le centre des raies est réabsorbé. Le renversement s'accentue ensuite au fur et à mesure que la tension croît, la largeur des raies restant sensiblement constante. Dans le cas d'une solution de carbonate de sodium, on obtient ces deux mêmes raies; elles deviennent plus fines quand la tension croît. Enfin, avec des solutions de sulfate de sodium, les raies obtenues sont moins élargies que dans les cas précédents, la largeur étant indépendante de la tension appliquée (0,8 Å à mi-hauteur).

Les solutions de chlorure et de carbonate de potassium donnent des spectres qui contiennent les raies 4 044,1 et 4 047,2 Å et les solutions de sulfate de lithium permettent d'observer les raies 6 707,8 et 6 103,6 Å, la raie 6 707,8 Å étant toujours renversée.

Les seules raies obtenues lors de l'analyse de la lumière émise à l'anode lors de l'électrolyse d'une solution de chlorure de baryum sont les trois raies les plus intenses de Ba II (atome de baryum ionisé une fois) : 4 130,7, 4 554 et 4 931,1 Å.

Enfin dans le cas d'une solution de chlorure de calcium, le spectre comprend les deux raies les plus intenses de Ca II et la raie la plus intense de Ca I. Nous avons utilisé les raies 4 226,7 Å (Ca I) et 3 933,7 Å (Ca II) pour obtenir une première estimation de la température moyenne et de la densité électronique moyenne du plasma qui émet ces radiations : la mesure du rapport des intensités et l'utilisation de la loi de Saha conduisent à $T \simeq 8\,000^{\circ}K$ et $N_e \simeq 3,7.10^{17}\ cm^{-3}$. Pour tester ces valeurs nous les avons ensuite utilisées pour calculer le profil théorique de certaines raies isolées. En supposant que l'élargissement est dû essentiellement aux collisions avec les particules chargées du plasma, on peut faire ce calcul à l'aide des tables dressées par Griem (6). On admet donc les hypothèses intervenant au cours des calculs de Griem. On suppose de plus que la pression dans les plasmas obtenus est la pression atmosphérique, que ces plasmas sont globalement neutres et qu'alors les critères de validité de l'équilibre thermodynamique local sont vérifiés pour tous les niveaux. Les profils calculés dans ces conditions sont plus fins que les profils expérimentaux, ce qui pourrait s'expliquer par une self-absorption du milieu. Ceci montre d'autre part que la température et la densité électronique calculées ne sont que des valeurs approchées de ces grandeurs.

(*) Séance du 3 janvier 1972.

(1) J. Gubkin, *Ann. Physik*, 32, 1887, p. 114.
(2) A. Klemenc et H. F. Hohn, *Z. Physik. Chem.*, 154 A, 1931, p. 385.
(3) H. H. Kellog, *J. Electrochem. Soc.*, 97, 1950, p. 133.
(4) R. Piontelli, R. Berberi, B. Mazza et R. Pedeferi, *Electrochim. Metallorum*, 3, 1966, p. 279.
(5) P. Mergault, J. C. Valognes et C. Guilpin, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 26.
(6) H. R. Griem, *Plasma Spectroscopy*, Mc Graw Hill, 1964.

Laboratoire de Physique des Liquides ioniques,
Tour 15, 1er étage,
11, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris*, 5e.

ÉLECTROCHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la réduction électrochimique de quelques furo-(2.3-d) pyridazines.* Note (*) de M. **Alain Daver**, présentée par M. Henri Normant.

L'identification du produit de réduction électrochimique de la carbométhoxy-3, oxo-4, méthyl-5 furo-(2.3-*d*) pyridazine montre que la réduction porte exlusivement sur la liaison N = C en position 6-7. Deux mécanismes sont proposés selon que la réduction se fait en milieu acide ou en milieu basique.

Quelques essais de réduction des furo-(2.3-*d*) pyridazines et des furo-(3.4-*d*) pyridazines, par voie chimique [1] montrent que seul le noyau furannique se trouve hydrogéné, le noyau pyridazinique semble très stable vis-à-vis de l'hydrogène en présence de catalyseurs. Ayant préparé plusieurs dérivés dans la série des furo-(2.3-*d*) pyridazines **1** [2] nous les avons soumis à la réduction électrochimique et les résultats montrent que le comportement est différent.

L'étude polarographique [3], faite en milieux tamponnés de Britton-Robinson, a porté sur cinq dérivés :

A : $R_1 = R_2 = R_3 = H$; B : $R_1 = R_3 = H$, $R_2 = CH_3$; C : $R_1 = R_3 = H$, $R_2 = C_2H_5$; D : $R_1 = CH_3$, $R_2 = R_3 = H$; E : $R_1 = R_2 = H$, $R_3 = CH_3$.

Ces cinq dérivés ont un comportement identique. En milieu acide on observe une vague se déplaçant vers les potentiels plus négatifs lorsque le pH augmente ($\Delta E_{1/2}/pH = 65$ à 80 mV (U.pH). A partir de pH 5 elle diminue de hauteur en étant affectée d'un maximum que ni le changement de solvant, ni l'addition d'agents tensioactifs ne permettent de supprimer. Vers pH 7 ou 8, suivant les composés, elle a complètement disparu. Cette disparition s'accompagne de l'apparition d'une seconde vague à partir de pH 6 ou 7. Elle est indépendante du pH, de même hauteur que la première, et disparait à pH 12.

Les valeurs de $E_{1/2}$ et de I_d sont consignées dans un tableau.

Les enregistrements des spectres ultraviolets à différents pH, des cinq produits étudiés, sont identiques. Ceci laisse supposer que les deux vagues successives correspondent à la réduction du même site de la molécule.

Les coulométries réalisées soit en milieu acide, soit en milieu basique, indiquent à chaque fois 2 F/mole. Au début de la coulométrie, la spectroscopie ultraviolette montre trois bandes : à 211 nm ($\varepsilon = 8\,700$), 258 nm ($\varepsilon = 4\,700$) et 293 nm ($\varepsilon = 6\,300$). Elles disparaissent progressivement et en fin de réduction il n'y a plus qu'une seule bande centrée à 227 nm ($\varepsilon = 5\,000$) avec deux points d'inflexion à 215 nm ($\varepsilon = 4\,400$) et 235-240 nm ($\varepsilon = 4\,400$). Les bandes à 258 et 293 nm sont attribuées au cycle pyridazinique [1].

TABLEAU

pH	A				B				C				D				E			
	1re vague		2e vague		1re vague		2e vague		1re vague		2e vague		1re vague		2e vague		1re vague		2e vague	
	$E_{1/2}$ (V)	I_d (μA)	$E_{1/2}$ (V)	I_d (μA)	$E_{1/2}$ (V)	I_d (μA)	$E_{1/2}$ (V)	I_d (μA)	$E_{1/2}$ (V)	I_d (μA)	$E_{1/2}$ (V)	I_d (μA)	$E_{1/2}$ (V)	I_d (μA)	$E_{1/2}$ (V)	I_d (μA)	$E_{1/2}$ (V)	I_d (μA)	$E_{1/2}$ (V)	I_d (μA)
1......	0,87	5,27	–	–	0,91	5,9	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
1,81...	0,915	5,2	–	–	0,97	5,65	–	–	1,0	5,9	–	–	0,97	7,6	–	–	0,97	5,18	–	–
2,09...	0,95	5	–	–	1,02	5,6	–	–	1,04	5,7	–	–	1	7,2	–	–	0,98	4,55	–	–
3,29...	1,045	4,4	–	–	1,12	4,42	–	–	1,14	4,32	–	–	1,09	5,9	–	–	1,08	4,06	–	–
4,10...	1,08	4,32	–	–	1,15	4,36	–	–	1,17	4	–	–	1,15	6,2	–	–	1,11	4	–	–
5,02...	1,13	4,07	–	–	1,19	3,8	–	–	1,22	3,78	–	–	1,23	4,65	–	–	1,18	4,2	–	–
6,09...	1,19	2,44	–	–	1,245	3,16	–	–	1,27	2,92	1,83	4,1	1,24	3,76	1,82	7,2	1,23	2,83	1,77	2,88
6,59...	1,21	1,66	–	–	1,27	2,4	–	–	1,28	2,32	1,82	3,8	1,24	2,4	1,82	6,9	1,24	1,32	1,75	3,36
7,00...	1,215	0,84	1,74	5,07	1,26	1,48	–	–	1,3	1,6	1,82	3,64	1,24	1,16	1,81	6	1,25	1,02	1,76	3,6
7,96...	–	–	1,73	4,2	1,39	0,4	1,8	3,8	1,3	0,46	1,82	3,32	–	–	1,8	6,0	1,22	0,36	1,75	3,8
9,15...	–	–	1,73	4,2	–	–	1,8	3,8	–	–	1,82	3,32	–	–	1,8	5,45	–	–	1,76	3,84
10,38...	–	–	1,73	4,2	–	–	1,82	3,44	–	–	1,84	3,35	–	–	1,82	5,9	–	–	1,76	4

La réduction électrochimique préparative a été faite uniquement sur le dérivé E afin que la présence d'un substituant sur l'azote, en position 5, évite une énolisation possible du carbonyle en position 4.

On opère sur nappe de mercure à pH 4,56 (E = — 1,35 V) et à pH 9 (E = — 1,75 V) et isole un même produit; le rendement est meilleur en milieu acide (60 % en milieu acide; 20 % en milieu basique). Ce produit a été identifié, à partir de considérations spectroscopiques citées plus loin, comme étant le carbométhoxy-3, oxo-4, méthyl-5 dihydro-6.7 furo-(2.3-*d*) pyridazine **2**, F = 139.140° (éthanol-eau).

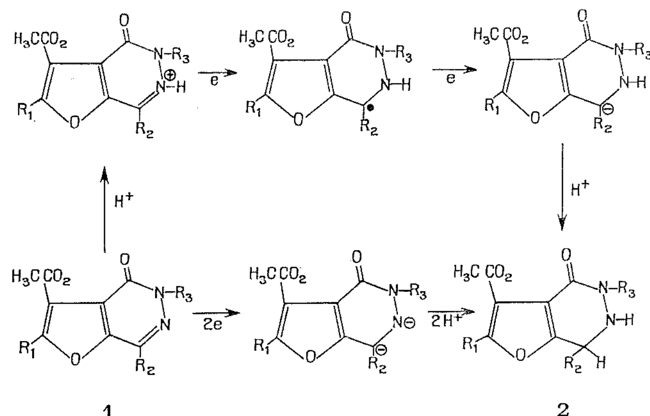
Analyse : $C_9H_{10}N_2O_4$, calculé %, C 51,3 : H 4,76; N 13,3; trouvé %, C 51,34; H 4,80; N 13,24. Spectre infrarouge (KBr) : ν_{CO} (lactame) 1660 cm^{-1}; ν_{CO} (ester), 1735 cm^{-1}; ν_{NH}, 3 240 et 3155 cm^{-1}.

Spectre de RMN [4]. — Dans le produit **1** on note les déplacements chimiques suivants : $\delta_{H_7} = 8{,}21 . 10^{-6}$; $\delta_{H_2} = 8{,}16 . 10^{-6}$ [1]; δ_{CH_3} (ester) $= 4 . 10^{-6}$; $\delta_{CH_{3(5)}} = 3{,}90 . 10^{-6}$.

Dans le produit **2** les déplacements chimiques sont les suivants :

$\delta_{H_{(2)}} = 7{,}73 . 10^{-6}$; $\delta_{CH_{2(7)}} = 1$ doublet à $4{,}13 . 10^{-6}$ et $3{,}96 . 10^{-6}$; $\delta_{CH_{3(3)}} = 3{,}86 . 10^{-6}$; $\delta_{CH_{3(5)}} = 3{,}23 . 10^{-6}$, δ_{NH} = triplet centré à $5{,}43 . 10^{-6}$.

On note un couplage $NH_{(6)}$-$CH_{2(7)}$ de 9 c/s qui disparaît par addition d'eau lourde qui découple par échange chimique le proton de $NH_{(6)}$ [5].



On peut donc proposer deux mécanismes de réduction selon le pH du milieu. En milieu acide la protonation intervient d'abord et elle se fait préférentiellement sur l'azote en position 6. Cette forme protonée est réduite successivement en radical puis en anion. Celui-ci fixe finalement un proton. En milieu basique — $E_{1/2}$ étant indépendant du pH — la protonation n'intervient que dans le dernier stade.

Si on prend le composé A comme élément de référence, on constate que l'introduction d'un radical CH_3 en R_1, R_2, ou R_3 rend la réduction plus difficile, mais la difficulté est analogue quelle que soit la position du radical. La réduction du dérivé C ($R_2 = C_2H_5$) est rendue encore plus difficile.

(*) Séance du 20 décembre 1971.

(1) M. C. Zaluski, *Thèse*, Faculté des Sciences de Paris, 13 mai 1970.

(2) G. Le Guillanton et A. Daver, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 643.

(3) Conditions polarographiques : Polarographe « Radiometer » équipé du dispositif de polarographie Tast D. L. T. 1 : $t = 6{,}63$ s; $m = 1{,}583$ mg. Concentration en dépolarisant 10^{-3} : 10 % éthanol. Potentiels exprimés en volts par rapport à une électrode au calomel saturé.

(4) Les spectres de RMN ont été enregistrés sur l'appareil « Varian T 60 », référence interne : TMS.

(5) M. Chabre, D. Gagnaire et C. Nofre, *Bull. Soc. chim. Fr.*, (1), 1966, p. 108-113.

Laboratoire de Recherches
de l'École Supérieure d'Agriculture d'Angers,
S.E.A.R.A.,
24, *rue Auguste-Fonteneau*, 49-*Angers*,

et

Faculté libre des Sciences,
Équipe de Recherches C. N. R. S. n° 14,
B. P. n° 858,
49-*Angers*, *Maine-et-Loire*.

CHROMATOGRAPHIE. — *Détermination des isothermes d'adsorption par chromatographie. Élimination des fronts raides.* Note (*) de Mme Marthe Bastick, MM. Daniel Duprez, Jean-Marie Perrot et Michel Roques, présentée par M. Maurice Letort.

La présence de fronts raides en chromatographie frontale limite l'utilisation de celle-ci dans la détermination des isothermes d'adsorption. Nous présentons une méthode d'élimination de ces fronts raides par modification du signal d'entrée, ce qui rend possible le tracé de l'isotherme en une seule expérience.

La chromatographie gaz-solide permet, dans certains cas, l'étude des propriétés physico-chimiques des surfaces solides et notamment la détermination des isothermes d'adsorption. Cette méthode, proposée par Wilson [1] et développée par Glueckauf [2] repose sur l'équation du bilan

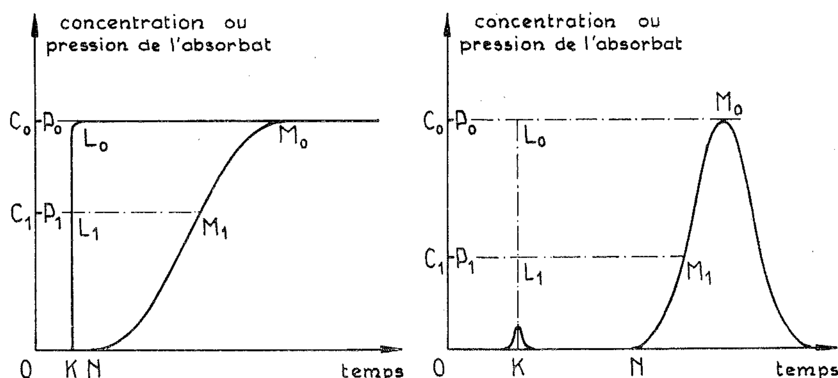


Fig. 1. — Chromatogrammes classiques.
(*a*) Analyse frontale; (*b*) Élution.

de matière dans une colonne remplie du solide à étudier [[1] à [4]]. L'adsorbat peut être introduit soit en continu (analyse frontale) [[1] à [6]] soit en discontinu (chromatographie d'élution) [[7], [8]]. Ces deux techniques permettent, à partir d'un seul chromatogramme (*fig.* 1) de tracer l'isotherme jusqu'à la pression de vapeur correspondant à la déviation maximale de l'enregistreur. Elles reposent cependant sur certaines hypothèses d'idéalité [4] notamment l'absence de perte de charge dans la colonne et l'existence d'un équilibre d'adsorption instantané; les aires KL_0M_0N et KL_1M_1N sont alors proportionnelles aux quantités adsorbées respectivement sous les pressions P_0 et P_1.

Cependant, lorsque la concavité de l'isotherme d'adsorption est dirigée vers l'axe des pressions, le chromatogramme présente un « front raide » et dans tout le domaine d'existence de ce front, il n'est plus possible de déterminer l'isotherme : les aires intermédiaires KL_1M_1N ne sont plus proportionnelles aux quantités adsorbées sous les pressions correspondantes ; seule, l'aire totale KL_0M_0N représente encore la quantité adsorbée sous la pression P_0. On doit alors tracer l'isotherme point par point en ne prenant en considération que les aires totales. Un tel mode opératoire peut parfaitement s'appliquer à la chromatographie d'élution mais il est fastidieux dans le cas de l'analyse frontale.

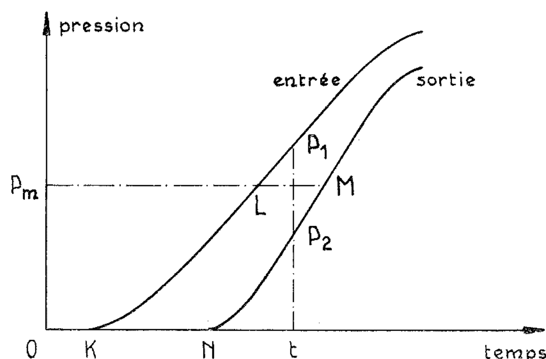


Fig. 2.
Chromatogramme obtenu par introduction progressive de l'adsorbat.

Nous remédions à cet inconvénient en modifiant la forme du signal d'entrée. Une précolonne de gel de silice est intercalée entre le bouilleur et la colonne de l'adsorbant à étudier. Elle nous permet d'introduire en tête de la colonne non pas le signal carré classique (la pression passant brusquement de 0 à P_0) mais un signal triangulaire correspondant à une montée progressive de la pression de l'adsorbat. La colonne transforme un tel signal en un autre signal sensiblement triangulaire dont la pente dépend de la concavité de l'isotherme : elle est augmentée si la concavité est tournée vers l'axe des pressions, elle est plus faible dans le cas contraire ([9]).

En choisissant judicieusement la pente du signal d'entrée, on peut éviter tout phénomène de front raide. Il est alors possible d'interpréter le chromatogramme de la manière classique : la quantité adsorbée sous la pression P est proportionnelle à l'aire KLMN.

Si la montée en pression est très lente, les concentrations de l'adsorbat à l'entrée et à la sortie de la colonne sont à tout instant voisines l'une de

l'autre (*fig.* 2) et l'ensemble de l'adsorbant se trouve sensiblement dans les mêmes conditions d'adsorption. On peut alors remarquer que le bilan de matière au niveau de la colonne permet la détermination directe de la quantité adsorbée. En effet, au temps t, il est entré dans la colonne une quantité d'adsorbat proportionnelle à l'aire KP_1t et il en est sorti une quantité proportionnelle à l'aire NP_2t. La quantité adsorbée dans la colonne est donc représentée par l'aire KP_1P_2N. Si la montée de la pression

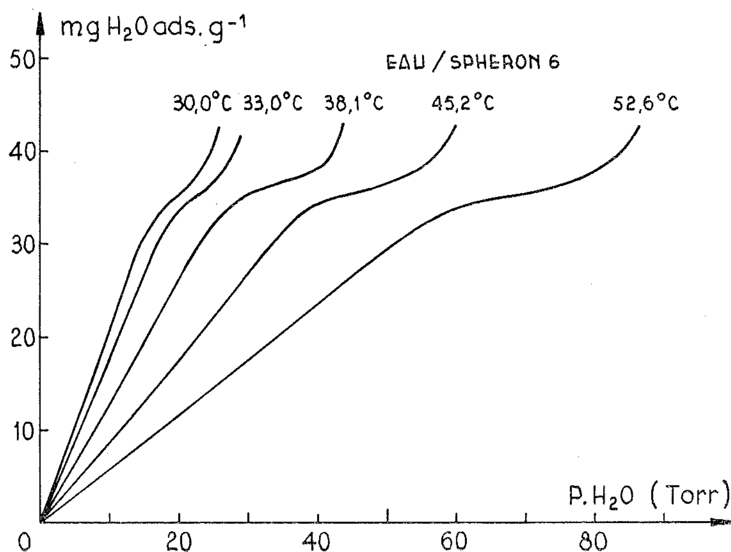


Fig. 3
Isothermes d'adsorption d'eau sur sphéron 6.

de l'adsorbat est lente, l'aire KP_1P_2N est pratiquement égale à l'aire KLMN qui représente la quantité adsorbée sous la pression $P_m = (P_1 + P_2)/2$. Cette approximation est d'autant mieux justifiée que l'isotherme est linéaire [4] ou que P_1 et P_2 sont plus proches.

Les essais réalisés par cette méthode ont été effectués sur le couple eau-sphéron 6 à l'aide d'un chromatographe « Perkin-Elmer F 6-3 T ». Le gaz vecteur (hélium) traverse successivement un bouilleur à léchage, une précolonne de gel de silice suivie de la colonne de sphéron 6 situés dans un même four. La précolonne transforme le signal carré délivré par le bouilleur en un signal triangulaire dont la pente moyenne est déterminée par la température et la masse du gel de silice. Nous avons porté sur la figure 3 les isothermes eau/sphéron 6 obtenues aux températures de 30,0 33,0 38,1 45,2 et 52,6°C. Ces isothermes sont compatibles avec celles qui ont été obtenues sur du sphéron 6 à l'aide de méthodes statiques par Millard [10] et Emmett [11].

En conclusion, la méthode que nous proposons permet d'éliminer les fronts raides des chromatogrammes d'analyse frontale et, dans ces conditions, de tracer en une seule expérience l'isotherme d'adsorption. Nous envisageons d'améliorer cette méthode en plaçant à l'entrée de la colonne un second détecteur qui permettra d'obtenir simultanément les concentrations d'entrée et de sortie.

(*) Séance du 3 janvier 1972.

(1) J. N. Wilson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 1583.

(2) E. Glueckauf, *Nature*, 156, 1945, p. 748; *J. Chem. Soc.*, 1947, p. 1302 et 1949, p. 3208.

(3) J. de Vault, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 532.

(4) (*a*) A. Saint-Yrieix, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3407; (*b*) A. Saint-Yrieix et R. Sibut-Pinote, *Ibid.*, 1971, p. 3433.

(5) F. Figueras Roca, L. de Mourgues et Y. Trambouze, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 69.

(6) J. Mouchnino, *Thèse*, Nancy, 1964.

(7) L. D. Beljakova, A. V. Kiselev et N. V. Kovaleva, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 285.

(8) S. E. Roginskii, M. I. Yanovskii, Lu Pei-Chzhan, G. A. Gaziev, G. M. Zhabrova, B. M. Kodenatsi et V. V. Brazhnikov, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. R.*, 133, 1960, p. 878.

(9) G. Guiochon, L. Jacob et P. Valentin, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 1097.

(10) B. Millard, E. G. Caswell, E. E. Léger et D. R. Mills, *J. Phys. Chem.*, 59, 1955, p. 976.

(11) P. H. Emmett, R. B. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 1492.

Laboratoire
de Physicochimie industrielle,
École Nationale Supérieure
des Industries chimiques,
1, rue Grandville,
54-Nancy,
Meurthe-et-Moselle.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Synthèse récurrente de molécules modèles 1.4-polybutadiéniques.* Note (*) de M. **Christian Pinazzi** et Mlle **Danièle Reyx**, présentée par M. Georges Champetier.

La synthèse du diméthyl-4.8 dodécadiène-4.8 en tant que modèle 1.4-polyisoprénique a permis de mettre en évidence un processus répétitif qui donne accès à une série de molécules possédant un nombre défini d'unités monomères s'enchaînant régulièrement [1]. Pour les modèles 1.4-polybutadiéniques, nous avons cherché une procédure récurrente analogue que nous avons trouvé grâce à la réaction d'ouverture par le sodium des alkylchlorotétrahydrofurannes. Cette réaction conduit à des alcools homoallyliques qui fixent un nouveau motif chlorotétrahydrofurannique en deux étapes, permettant ainsi la répétition du processus et par suite la récurrence. La fixation d'un motif chlorotétrahydropyrannique permet l'obtention du modèle. Nous avons pu vérifier cette récurrence en synthétisant des modèles à deux et trois unités; la synthèse d'oligomères à quatre ou cinq motifs non stéréoréguliers strictement monodispersés peut désormais être envisagée sans recourir à la polymérisation.

Le but de ce travail est de réaliser des modèles de polyalcadiènes à trois unités monomères, dans lesquels l'unité centrale possède l'environnement structural qui est le sien dans le polymère; pour y parvenir, nous avons étudié plusieurs voies en recherchant la possibilité de multiplier à volonté le nombre des unités monomères des modèles. Ce problème a été résolu pour les modèles polyisopréniques [1], la présente Note propose une méthode de synthèse donnant accès à une série de modèles polybutadiéniques en utilisant des alcools homoallyliques comme intermédiaires.

L'octène-4 considéré comme le premier modèle (une unité monomère) a été synthétisé par la méthode schématisée dans la figure 1, laquelle est susceptible d'être reprise pour la réalisation de modèles à plusieurs unités à partir d'halogénures homoallyliques. La réaction d'ouverture des alkylchlorotétrahydropyrannes [2] est stéréospécifique et conduit à des doubles liaisons *trans* [3]; cette synthèse permet donc d'accéder au *trans*-octène-4, premier modèle stéréorégulier des structures *trans*-1.4-polybutadiéniques.

L'obtention du modèle à deux unités monomères, c'est-à-dire, le dodécadiène-4.8 par l'intermédiaire d'un bromure homoallylique, nécessite le passage par l'heptène-3 ol-1 (IV), lui-même réalisé à partir du bromure de propylmagnésium (*fig.* 1). L'action de ce dernier réactif sur le dichlorotétrahydrofuranne (DCTHF) conduit au *n*-propyl-2 chloro-3 tétrahydrofuranne (III) dont l'ouverture par le sodium donne l'alcénol (IV) [[2], [5]] avec un bon rendement. Le bromo-1 heptène-3 (V), obtenu par action de PBr_3 sur (IV), est soumis à la même suite de réactions que le bromure de propyle dans la synthèse de l'octène-4, c'est-à-dire, formation de l'(heptène-3' yl)-2 chloro-3 tétrahydropyranne (VI) ($É_7$ 116°C; n_D^{19} 1,4755),

ouverture de l'hétérocycle oxygéné de (VI) par le sodium ce qui conduit au dodécadiène-4.8 ol-1 (VII) ($É_3$ 115°C; n_D^{19} 1,4582) et enfin réduction du tosylate de l'alcadiènol (VII) qui permet d'accéder au dodécadiène-4.8 (n_D^{17} 1,4518).

La stéréochimie des réactions d'ouvertures des alkylchlorotétrahydropyrannes et furannes [(6), (7)] autorise la réalisation de l'isomère *trans*-

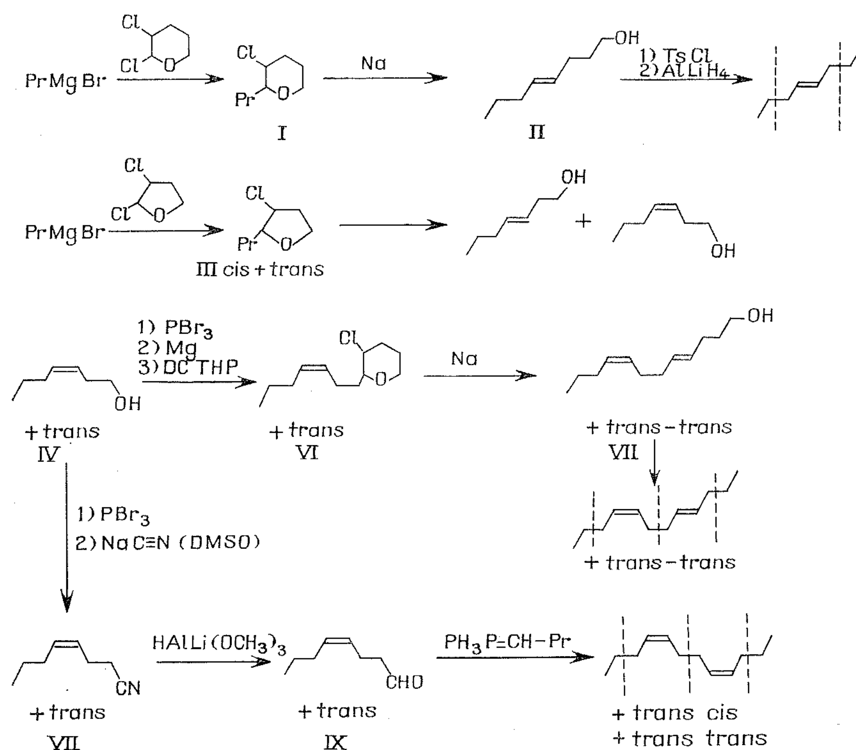


Fig. 1. — Synthèse de modèles à une et deux unités monomères 1.4-polybutadiéniques par des méthodes générales susceptibles de conduire à des modèles à *n* unités monomères.

trans pur du dodécadiène-4.8. Toutefois, le modèle stéréorégulier des *trans*-1.4-polybutadiènes est plus facile à réaliser à partir du dodécadiyne-4.8 (4), nous n'avons donc pas persévéré dans cette voie.

La première partie de la synthèse du dodécadiène-4.8 met bien en évidence le processus de récurrence recherché, lequel est basé sur la suite de réactions à laquelle est soumis le bromure de propyle pour préparer l'heptène-3 ol-1 (IV); en effet, le bromo-1 heptène-3 (V) qui dérive directement de (IV) est soumis à cette même suite de réactions

pour donner l'alcool homoallylique d'une série dans laquelle on augmente le nombre de motif d'une unité à chaque fois qu'on applique le processus de récurrence. La deuxième partie de cette synthèse permet d'accéder au dodécadiène-4.8 à partir de l'heptène-3 ol-1, elle constitue une procédure générale de réalisation de modèles à partir de tout alcool homoallylique possédant un nombre n d'unités monomères. En outre, nous pouvons décrire une deuxième méthode de synthèse que nous avons envisagée pour la préparation des modèles à partir des alcools homoallyliques : nous l'avons expérimentée sur le premier terme de la série : l'heptène-3

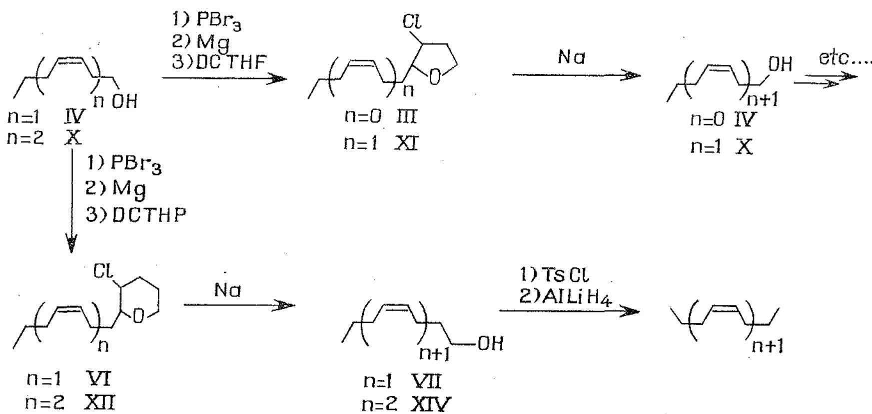


Fig. 2. — Synthèse récurrente des molécules modèles 1.4-polybutadiéniques (les structures *cis* sont seules représentées, en fait nous avons obtenu des mélanges d'isomères géométriques).

ol-1 (IV). Il s'agit d'une synthèse en quatre étapes (*fig.* 1) : passage de (IV) au bromo-1 heptène-3 (V) puis réaction de (V) en milieu diméthylsufoxyde [([8]), ([9])] avec le cyanure de potassium, ceci conduit au cyano-1 heptène-3 (VIII) ($É_{10}$ 75°C; n_D^{21} 1,4381) qui subit une réduction par l'hydrure de triéthoxylithium-aluminium ([10]) pour donner l'octène-4 al (IX) ($É_{23}$ 72°C; n_D^{21} 1,4400), la réaction de (IX) avec le butylidènetriphénylphosphoranne donne finalement le dodécadiène-4.8. Cette méthode n'a pas été retenue pour la synthèse des modèles au-delà de deux unités monomères parce qu'elle ne permet pas la préparation de modèles stéréoréguliers et que la réduction du nitrile (VIII) n'a pas pu être réalisée avec des rendements supérieurs à 40 %.

Pour atteindre le modèle à trois unités monomères, nous appliquerons donc le processus de récurrence à l'heptène-3 ol-1, ce qui permet de réaliser l'undécadiène-3.7 ol-1 (X) et nous terminons par la première procédure générale de réalisation des modèles à partir des alcools homoallyliques (*fig.* 2).

En résumé, la réalisation de l'hexadécatriène-4.8.12 ($É_{1,5}$ 120-125°C; n_D^{19} 1,4638) a été faite par l'intermédiaire de : l'(heptène-3') yl-2 chloro-3 tétrahydrofuranne (VI) ($É_1$ 75-95°C; n_D^{20} 1,4672); de l'undecadiène-3.7 ol-1 (X) ($É_3$ 90-95°C; n_D^{19} 1,4571) : du bromo-1 undécadiène-3.7 (XII) ($É_3$ 75-85°C; $n_D^{18,5}$ 1,4720); de l'(undécadiène-3'.7') yl-2 chloro-3 tétrahydropyranne (XIII) ($É_{1,5}$ 130-155°C; n_D^{21} 1,4827) et de l'hexadécatriène-4.8.12 ol (XIV) ($É_{1,2}$ 140-148°C; n_D^{20} 1,4719).

Les spectres dans l'infrarouge des modèles mettent en évidence une prédominance de la forme *trans* sur la forme *cis*, qui est en accord avec la stéréochimie des réactions d'ouverture des cycles [(3), (6)].

(*) Séance du 8 décembre 1971.

(1) C. Pinazzi, D. Reyx, G. Lévesque et H. Gueniffey, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 689.

(2) O. Riobé, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 334.

(3) L. Crombie et S. H. Harper, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 1707.

(4) C. Pinazzi, D. Reyx et G. Lévesque, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 2120.

(5) H. Normant, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 733.

(6) L. Crombie et S. H. Harper, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 1714.

(7) Alors que l'ouverture par le sodium des alkylchlorotétrahydropyrannes *cis* et *trans* donnent exclusivement des alcools γ, δ-éthyléniques *trans*, l'obtention d'alcool β, γ-éthyléniques *trans* nécessite une séparation préalable de l'isomére *trans* des alkylchlorotétrahydrofurannes [(3), (6)].

(8) L. Friedman et H. Sechter, *J. Org. Chem.*, 25, 1960, p. 877.

(9) R. A. Smiley et C. Arnol, *J. Org. Chem.*, 25, 1960, p. 257.

(10) H. C. Brown et C. F. Shoaf, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 1079; H. C. Brown et C. P. Garg, *Ibid.*, 86, 1964, p. 1085

Laboratoire
de Chimie organique
macromoléculaire,
route de Laval,
72-Le Mans,
Sarthe.

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude de la solubilité de la polyvinylpyrrolidone dans des mélanges binaires halogénoforme-alcools.*

Note (*) de Mme **Chantal Lety-Sistel**, MM. **Bernard Sébille**, **Roland Audebert** et **Claude Quivoron**, présentée par M. Georges Champetier.

Le chloroforme, le dichloro-1.2 éthane, l'éthanol et le trifluoroéthanol sont des solvants de la polyvinylpyrrolidone. Des mélanges binaires de ces solvants peuvent constituer de meilleurs solvants que les solvants purs (cas de l'éthanol) ou au contraire sont des non-solvants (cas du trifluoroéthanol). Nous avons étudié les diagrammes de phase et interprété les résultats obtenus.

Dans une Note précédente [1], nous avons montré que la solubilité de la polyvinylpyrrolidone (PVP) dans des mélanges binaires halogénoforme-acides carboxyliques était différente de celle observée dans les solvants purs, selon la nature de l'acide considéré. Nous avions indiqué que dans

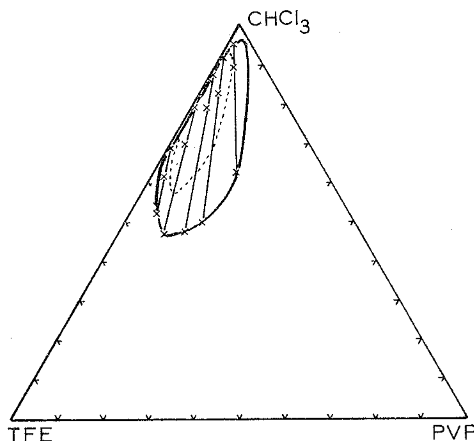


Fig. 1. — Système polyvinylpyrrolidone (PVP)-chloroforme-trifluoroéthanol (TFE), $t = 20°C$.
- - - - - Limite des points de trouble; ——— Analyse des phases.

un mélange éthanol-chloroforme pour lequel le paramètre d'interaction est positif, le gonflement de la pelote macromoléculaire est plus élevé que dans chacun des solvants purs, ce qui est en accord avec des résultats théoriques et expérimentaux antérieurs [2].

Système polyvinylpyrrolidone-chloroforme-trifluoroéthanol. — La solubilité de la polyvinylpyrrolidone dans des mélanges chloroforme-trifluoroéthanol est plus faible que dans chacun des deux solvants. On constate, en effet, l'apparition d'une zone à deux phases dont la limite est constituée par une courbe entièrement fermée sur elle-même. Nous avons précisé cette limite par l'observation des points de trouble et par

l'analyse des phases en équilibre (*fig.* 1). Une prise d'essai de chacune des deux phases a été diluée dans le nitrométhane et injectée dans un appareil de chromatographie en phase gazeuse muni d'un intégrateur (3). Après avoir procédé à un mélange à l'aide de mélanges connus contenant

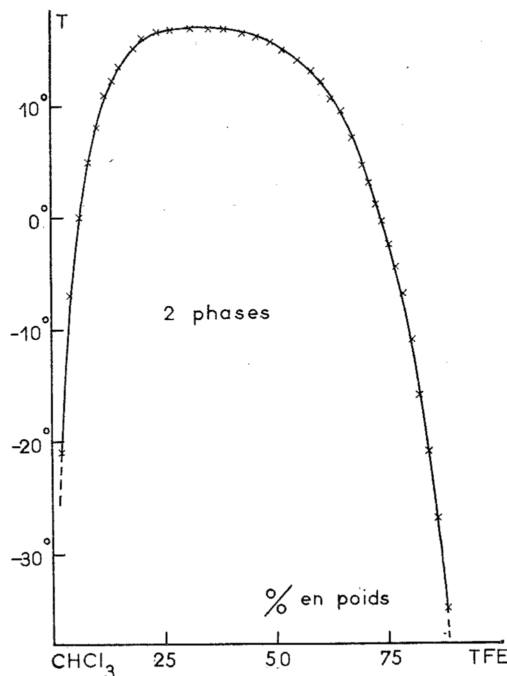


Fig. 2. — Solubilité du système chloroforme-trifluoroéthanol (TFE) en fonction de la température.

le polymère, le chloroforme et le trifluoroéthanol, nous avons pu effectuer la détermination quantitative des mélanges. Les résultats sont présentés sur la figure 1. La différence entre les deux contours est due à une propriété générale des polymères polydispersés (4). Ainsi, la solubilité de la PVP dans ces mélanges est analogue à celle que nous avons précédemment décrite dans des systèmes aqueux (5). L'allure du réseau des droites de conjugaison suggère une association entre la PVP et le trifluoroéthanol. Celle-ci a été mise en évidence par spectroscopie infrarouge (6) et s'avère beaucoup plus importante que dans le cas de l'éthanol. Le polymère est alors totalement solvaté par le trifluoroéthanol, même pour de faibles concentrations de celui-ci.

En ce qui concerne l'interaction chloroforme-trifluoroéthanol, la littérature ne fournit, à notre connaissance, aucune donnée thermodynamique sur le signe des grandeurs d'excès. Toutefois, la mesure de la solubilité de ce mélange à basse température (*fig.* 2) nous a montré qu'une démixtion

apparait dès que la température est inférieure à 17°C. La température ambiante, le mélange n'est pas très éloigné de la démixtion et le coefficient d'interaction est positif. Nous nous trouvons donc en présence d'un mélange analogue à celui du chloroforme et de l'éthanol, mais dans lequel la solubilité du polymère est diminuée contrairement aux prévisions théoriques.

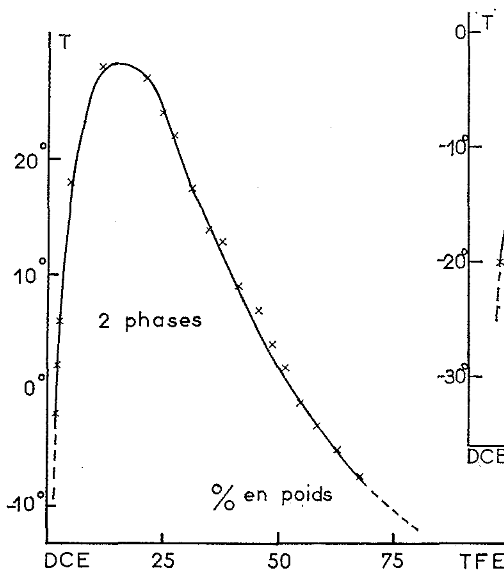


Fig. 3

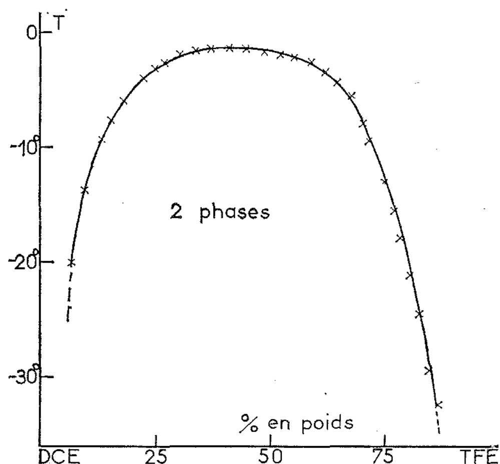


Fig. 4

Fig. 3. — Système polyvinylpyrrolidone (PVP)-dichloro-1.2 éthane (DCE)-trifluoroéthanol (TFE), Limite des points de trouble en fonction de la température.

Concentration du polymère : 2 % en poids.

Fig. 4. — Solubilité du système dichloro-1.2 éthane (DCE)-trifluoroéthanol (TFE) en fonction de la température.

Système polyvinylpyrrolidone-dichloro-1.2 éthane-trifluoroéthanol. — A 20°C, la zone à deux phases possède une très faible étendue et peut passer inaperçue, si l'on ne se trouve pas exactement dans le domaine de concentration requis. Cependant, en abaissant la température du mélange, l'importance de cette plage s'accroit (*fig.* 3).

Par ailleurs, l'étude de la solubilité du mélange binaire trifluoroéthanol-dichloro-1.2 éthane (*fig.* 4) fait également apparaître une démixtion mais à des températures plus basses (inférieure à — 3°C). Ce mélange possède donc un coefficient d'interaction positif et nous constatons là encore que la solubilité du polymère est inférieure à celle que l'on observe dans les solvants purs.

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS. — Dans tous les cas considérés, le mélange binaire des solvants possède une enthalpie libre d'excès positive. Celle-ci est particulièrement élevée dans le cas du trifluoroéthanol et des solvants halogénés et devrait amener, en principe, un fort gonflement du polymère. L'expérience montre qu'on observe, au contraire, une démixtion. Une interprétation qualitative de ces résultats peut être avancée en fonction du caractère donneur de proton des solvants considérés. Dans le cas des mélanges alcool éthylique-chloroforme, le pouvoir donneur de protons de ces deux solvants est faible et du même ordre de grandeur et conduit à une solvatation préférentielle modérée pour toute la gamme des concentrations du mélange. Les molécules des deux solvants restent simultanément présentes au voisinage du polymère et leur interaction répulsive tend à gonfler la pelote macromoléculaire et à accroître ainsi la solubilité. Au contraire, le pouvoir donneur élevé du trifluoroéthanol tend à exclure du voisinage des chaînes la quasi totalité de l'autre solvant halogéné. Dans ces conditions, le trifluoroéthanol fixé tend à se comporter comme un véritable polymère, c'est-à-dire que son volume moléculaire devient considérable et le paramètre d'interaction s'accroit (7), provoquant la séparation de phases. La différence de comportement entre l'éthanol et le trifluoroéthanol est donc liée au pouvoir donneur de protons de ces deux composés et la solubilité du polymère dans le mélange binaire est fonction de la solvatation préférentielle.

(*) Séance du 3 janvier 1972.

(1) C. SISTEL et B. SÉBILLE, *Compte rendus*, 271, série C, 1970, p. 1127.

(2) A. DONDOS et D. PATTERSON, *J. Polym. Sci.*, A 2, 7, 1963, p. 209.

(3) Appareil de chromatographie en phase gazeuse « Intersmat » IGC 15. Intégrateur « LTT » 8733.

(4) G. CHAMPETIER, *Traité de Chimie macromoléculaire*, Hermann, Paris, II, 1971, p. 94.

(5) B. SÉBILLE et J. NÉEL, *J. Chim. Phys.*, 60, 1963, p. 475.

(6) B. CHAUFER, C. LETY-SISTEL, B. SÉBILLE et C. QUIVORON, *J. Chim. Phys.* (à paraître).

(7) D. PATTERSON, *Rubber Chem. Techn.*, 40, 1967, p. 1.

Laboratoire
de Physicochimie macromoléculaire
associé au C. N. R. S.,
Université de Paris VI,
École Supérieure
de Physique et Chimie industrielles
de la Ville de Paris,
10, *rue Vauquelin,*
75-*Paris*, 5e.

CHIMIE DE COORDINATION. — *Étude dipolemétrique de quelques complexes à liaison de coordination* P → B. Note (*) de MM. **Marc Pradayrol, Jean-Pierre Fayet, Gérard Jugie** et **Jean-Pierre Laussac**, présentée par M. Henri Normant.

Nous avons mesuré les moments dipolaires d'une série de complexes de Lewis du type $R_3P \rightarrow BH_3$, $(R_2N)_3P \rightarrow BH_3$, $(RO)_3P \rightarrow BH_3$, $R_3P \rightarrow BCl_3$ et $R_3P \rightarrow BBr_3$. L'interprétation des valeurs élevées des moments nous amène à attribuer, en première approximation, un module moyen de 5 D à la liaison P → B dans ces complexes.

Dans le cadre d'une étude générale par dipolemétrie de la liaison de coordination nous présentons quelques résultats faisant intervenir la liaison P → B dans les séries de complexe : $R_3P \rightarrow BH_3$, $(R_2N)_3P \rightarrow BH_3$, $(RO)_3P \rightarrow BF_3$, $R_3P \rightarrow BCl_3$ et $R_3P \rightarrow BBr_3$.

Les différents résultats ainsi que les éléments nécessaires aux calculs du moment dimolaire (μ_D) sont rassemblés dans le tableau ci-après où α et β représentent respectivement $(d\varepsilon/d\omega)_{\omega \to 0}$ et $(dV/d\omega)_{\omega \to 0}$.

Ces résultats appellent les remarques suivantes :

— la présence d'une liaison de coordination s'accompagne, comme on pouvait s'y attendre, de valeurs élevées du moment dipolaire. Ce dernier passe en effet d'une valeur voisine de 1,6 D dans les dérivés phosphorés libres [R_3P, $(R_2N)_3P$ ou $(RO)_3P$] ([1]) à 4 ou 5 D dans les complexes du borane (BH_3) et à 6 ou 7 D dans ceux du trichlorure et du tribromure de bore;

— s'il n'y a que peu de données, dans la littérature, relatives à ces complexes, nous notons cependant que nos résultats sont en bon accord avec ceux déjà obtenus ([2]) pour $(CH_3)_3P \rightarrow BCl_3$ ($\mu_D = 7,03$ D) ou pour $(C_6H_5)_3P \rightarrow BCl_3$ ($\mu_D = 7,01$ D);

— il semble, à première vue, que deux types de comportement se font jour, dépendant essentiellement de la nature de l'accepteur. On distingue ainsi les complexes du borane (BH_3) avec un moment dipolaire voisin de 4 D, de ceux des halogénures de bore (BCl_3 et BBr_3) caractérisés par une valeur sensiblement plus élevée de μ_D. Cette différence peut trouver son origine dans le fait que le groupement BH_3 ne doit contribuer que très faiblement au moment total des complexes par suite, en particulier, des valeurs voisines des électronégativités attribuables au bore et à l'hydrogène dans ces édifices, tandis que la contribution des groupements pyramidaux BCl_3 et BBr_3 serait plus importante;

— en ce qui concerne plus particulièrement les complexes de BH_3, on doit remarquer que ceux dans lesquels le donneur est constitué par

N°	Composés	α	β	μ_D
1.......	$(C_2H_5)_3\ P \rightarrow BH_3$	20,31	—0,31	$4,91 \pm 0,04$
2.......	$(C_4H_9)_3\ P \rightarrow BH_3$	12,39	—0,07	$4,99 \pm 0,05$
3.......	$[(CH_3)_2N]_3\ P \rightarrow BH_3$	14,18	—0,05	$4,85 \pm 0,04$
4.......	$[(C_2H_5)_2N]_3P \rightarrow BH_3$	9,97	—0,07	$4,90 \pm 0,05$
5.......	$(CH_3O)_3\ P \rightarrow BH_3$	10,44	—0,16	$3,69 \pm 0,04$
6.......	$(C_3H_7O)_3\ P \rightarrow BH_3$	6,1	—0,09	$3,60 \pm 0,04$
7.......	$(C_4H_9O)_3\ P \rightarrow BH_3$	6,86	0	$4,18 \pm 0,04$
8.......	$(C_2H_5)_3\ P \rightarrow BCl_3$	25,5	—0,4	$7,41 \pm 0,07$
9.......	$(C_4H_9)_3\ P \rightarrow BCl_3$	18,3	—0,38	$7,29 \pm 0,06$
10.......	$(C_5H_{11})_3\ P \rightarrow BCl_3$	13,86	—0,3	$6,76 \pm 0,06$
11.......	$(C_2H_5)_3\ P \rightarrow BBr_3$	16,0	—0,53	$7,37 \pm 0,07$

une trialcoylphosphine (R_3P) permettent d'atteindre le module de la liaison $P \rightarrow B$. En effet, une étude antérieure a montré [(1), (3)] que le moment du groupe donneur peut être tenu comme négligeable tandis que la situation (*voir* ci-dessus) est sensiblement la même pour BH_3 : on peut donc considérer que la valeur moyenne du moment moléculaire $\mu \simeq 5$ D dans $R_3P \rightarrow BH_3$ constitue une estimation raisonnable du moment de la liaison $P \rightarrow B$ elle-même, dans ce type de composés d'addition.

Si, dans cette optique, on suppose que dans les aminophophines libres le moment dipolaire est essentiellement dû au moment de la paire libre (4) on aurait $\mu_{P \rightarrow B} \simeq 4{,}9$ D dans $(R_2N)_3P \rightarrow BH_3$.

Pour $(RO)_3P \rightarrow BH_3$ la valeur $\mu_{P \rightarrow B}$ serait d'une évaluation plus difficile, la géométrie précise du groupe $(RO)_3$ dans $(RO)_3P \rightarrow BH_3$ n'étant pas connue. Une étude réalisée en spectrographie infrarouge du vibrateur BH (5) montre également que la série $(RO)_3P \rightarrow BH_3$ se distingue des autres séries de complexes.

Partie expérimentale. — Les modes de préparation et un certain nombre de constantes physiques des composés étudiés dans cette Note ont été décrits dans des articles antérieurs [(6) à (9)]. En raison du caractère hygroscopique élevé des complexes n°s 1, 3, 8, 9, 10 et 11, cristallisés à température ambiante nous avons effectué une déshydratation sous vide poussé avant toute détermination de moment dipolaire. La préparation des solutions ainsi que les manipulationns ont été réalisées en boîte à gants sous atmosphère sèche d'argon « U » controlée chromatographiquement. Pour le calcul des moments, nous avons employé la méthode de Debye avec l'extrapolation mathématique d'Halverstadt et Kumler (10).

(*) Séance du 3 janvier 1972.

(1) P. Mauret et J. P. Fayet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2363.
(2) G. M. Phillips, J. S. Hunter et L. E. Sutton, *J. Chem. Soc.*, 1945, p. 146.
(3) J. P. Fayet, M. Pradayrol et P. Mauret, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1033.
(4) J. P. Fayet, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 9.

([5]) G. Jugie, R. Wolf et J. P. Laurent, *Comptes rendus*, 266, série B, 1968, p. 168.
([6]) F. Gallais et J. P. Laurent, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1111.
([7]) J. P. Laurent et G. Jugie, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 26.
([8]) G. Jugie et J. P. Laurent, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 838.
([9]) G. Jugie, J. P. Laussac et J. P. Laurent, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 4238.
([10]) I. F. Halverstadt et W. D. Kumler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 2988.

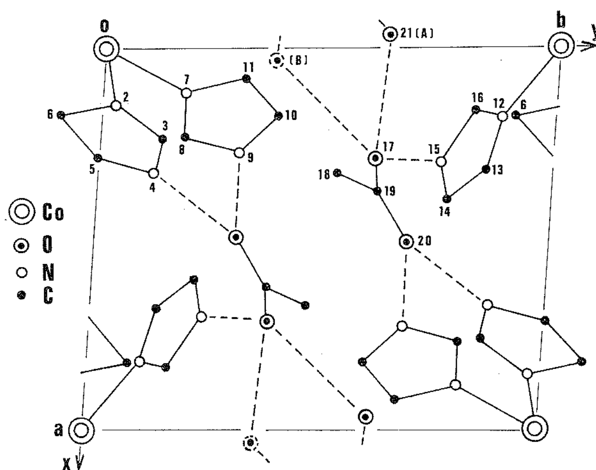
M. P. et J.-P. F. :
Laboratoire de Chimie organique structurale,
Université Paul Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31-*Toulouse,*
Haute-Garonne;

G. J. et J.-P. L. :
Unité de Chimie inorganique,
Université Paul Sabatier,
38 *rue des Trente-Six-Ponts,*
L. A. au C. N. R. S. n° 160,
31-*Toulouse,*
Haute-Garonne.

CHIMIE STRUCTURALE. — *Étude structurale par les rayons X du complexe synthétique « cobalt (imidazole)$_6$ (acétate)$_2$ ».* Note (*) de M. Alain Gadet, présentée par M. Georges Champetier.

Le complexe « cobalt (imidazole)$_6$ (acétate)$_2$ » cristallise dans le système triclinique. Son étude stéréochimique par la diffraction des rayons X montre que l'atome de cobalt est coordiné octaédriquement à six groupes imidazole.

Ce travail fait suite à l'étude structurale du complexe tétraédrique « cobalt (imidazole)$_2$ (acétate)$_2$ » [1]. Des cristaux de ce dernier corps avaient été obtenus par Mme Dobry-Duclaux [2], à partir d'une solution



alcoolique tandis que ceux du complexe « Co (Im)$_6$ (Ac)$_2$ » l'ont été à partir d'une solution aqueuse. Les deux corps ont des formules chimiques assez voisines, il sera intéressant de comparer leurs structures et surtout leurs coordinats de même nature.

Des clichés de cristal tournant et de Weissenberg ont montré que ce complexe cristallisait dans le système triclinique. Les paramètres de la maille sont :

$$a = 8{,}48 \pm 0{,}05 \text{ Å}, \quad b = 10{,}05 \pm 0{,}07 \text{ Å}, \quad c = 8{,}81 \pm 0{,}05 \text{ Å}, \quad V = 733 \text{ Å}^3;$$
$$\alpha = 90 \pm 0^\circ{,}5, \quad \beta = 82{,}3 \pm 0^\circ{,}5, \quad \gamma = 94 \pm 0^\circ{,}5, \quad Z = 1.$$

La valeur de la densité mesurée 1,37 comparée à la valeur calculée qui est de 1,31 pour une molécule par maille, indique la présence de solvant de cristallisation. Deux groupes spatiaux sont possibles, P 1 et P $\bar{1}$. L'existence d'un centre de symétrie n'a pu être mise en évidence d'une façon rigoureuse. Des considérations d'ordres cristallographique et chimique

que nous publierons prochainement, nous ont fait retenir l'hypothèse du groupe centré $P\bar{1}$.

Sept strates perpendiculaires à l'axe [100] ont été enregistrées par méthode photographique avec la radiation K_α du cobalt. 1600 réflexions ont été observées dont 1450 ont pu être mesurées. Les corrections de Lorentz-polarisation, de Phillips et de dédoublement de taches ont été apportées aux mesures. Il a été tenu compte de la diffusion anomale de l'atome de cobalt. Les facteurs d'échelle ont été évalués par la méthode de Wilson, ainsi que le facteur de température général égal à 2,5 Å^2.

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd. Nous avons calculé la série de Fourier tridimensionnelle, en affectant aux facteurs de structure observés les phases imposées par l'atome de cobalt placé à l'origine de la maille. Tous les atomes du complexe ayant été localisés, nous avons observé un résidu important que nous avons attribué à l'atome d'oxygène d'une molécule d'eau.

TABLEAU

Atomes	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$
Co	0,0	0,0	0,0
N (2)	0,15	0,03	0,78
C (3)	0,24	0,14	0,74
N (4)	0,32	0,12	0,60
C (5)	0,29	0,00	0,55
C (6)	0,17	0,94	0,66
N (7)	0,12	0,18	0,09
C (8)	0,23	0,18	0,18
N (9)	0,27	0,31	0,23
C (10)	0,18	0,39	0,17
C (11)	0,08	0,31	0,08
N (12)	0,18	0,88	0,08
C (13)	0,32	0,85	0,00
C (14)	0,40	0,77	0,09
N (15)	0,29	0,75	0,23
C (16)	0,16	0,82	0,22
C (17)	0,28	0,61	0,48
C (18)	0,32	0,52	0,72
C (19)	0,38	0,61	0,58
C (20)	0,50	0,68	0,58
O (21)	—0,03	0,62	0,46

L'affinement par la méthode des moindres carrés, des facteurs d'échelle, des coordonnées atomiques et des coefficients d'agitation thermique isotrope, nous a conduit à donner à l'atome d'oxygène de la molécule d'eau un facteur d'occupation égal à 0,5. Dans l'hypothèse que nous avons retenue du groupe spatial centré, il y a une seule molécule d'eau dans la maille. Celle-ci occupe l'une des deux positions centrosymétriques A ou B (*voir* figure).

Le facteur d'accord $R = \sum \| F_0 | - | F_c \| / \sum | F_0 |$ est égal à 12,5 %.

Une projection de la structure parallèlement à l'axe $\vec{c}$ est représentée sur la figure. Dans le tableau se trouvent les valeurs des coordonnées atomiques en fraction de maille.

L'examen de cette figure montre que l'atome de cobalt occupe un site octaèdrique. Les longueurs de liaison atome de cobalt-groupes imidazoles sont de l'ordre de 2,15 Å. La valeur moyenne des angles $\widehat{(Im)\text{-}(Co\text{-}(Im)}$ est de 90°.

Dans une prochaine publication, une étude détaillée de cette structure sera exposée. Elle sera comparée à de nombreuses études se rapportant à des corps analogues. On essaiera également d'analyser le rôle fondamental joué par la molécule d'eau dans le processus de cristallisation.

(*) Séance du 3 janvier 1972.

(1) A. GADET, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1299.
(2) A. DOBRY-DUCLAUX et A. MAY, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 52, 1970, p. 1447.

Laboratoire de Cristallochimie,
E. R. n° 63,
Tour 44, 1er étage, travée 44-45,
11, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris*, 5e.

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure de l'amidoaluminate de potassium forme basse température* $KAl(NH_2)_4$. Note (*) de MM. **Raymond Brec**, **Pierre Palvadeau** et Mme **Paulette Herpin**, présentée par M. Jean Wyart.

L'amidoaluminate de potassium cristallise dans le système orthorhombique. La maille a pour dimensions : $a = 10,00$ Å, $b = 5,80$ Å, $c = 10,14$ Å. Elle contient quatre groupements formulaires $KAl(NH_2)_4$. Le groupe d'espace est $C\,222_1$. La structure a été déterminée à partir des résultats obtenus par diffraction des rayons X sur monocristal, à l'aide des projections de Patterson. L'aluminium se trouve au centre de tétraèdres formés par quatre groupements $(NH_2)^-$. Ces tétraèdres sont légèrement déformés.

Dans des publications antérieures [(1), (2), (3)], nous avons signalé l'obtention de tétraamidoaluminates alcalins $MAl(NH_2)_4$ (M = Li, Na, K, Rb, Cs). Ils sont tous préparés par action d'une solution de métal alcalin dans l'ammoniac liquide sur de l'aluminium métallique à tempé-

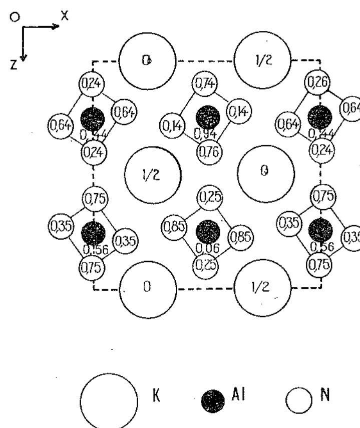


Fig. 1

rature ordinaire. Dans le cas du dérivé du potassium, la préparation conduit à deux formes polymorphiques appartenant au système orthorhombique. Les cristaux sont isolés après évaporation lente de l'ammoniac. A température ordinaire, cette évaporation conduit à $KAl(NH_2)_4\,\beta$ et à — 30°C à $KAl(NH_2)_4\,\alpha$.

Tous les clichés ont été obtenus avec la radiation K_α du cuivre. Les intensités mesurées au densitomètre sur les clichés intégrés de Weissen-

berg ont été corrigées du facteur de Lorentz-polarisation. $KAl(NH_2)_4\ \alpha$ cristallise dans le système orthorhombique avec les paramètres suivants :

$$a = 10,00 \pm 0,01\ \text{Å}, \qquad b = 5,80 \pm 0,01\ \text{Å}, \qquad c = 10,14 \pm 0,01\ \text{Å}.$$

Les règles d'extinction observées conduisent au groupe spatial non centré $C\,222_1$. La densité calculée pour quatre groupements par maille ($d = 1,47$) concorde avec la densité mesurée ($d = 1,45 \pm 0,02$).

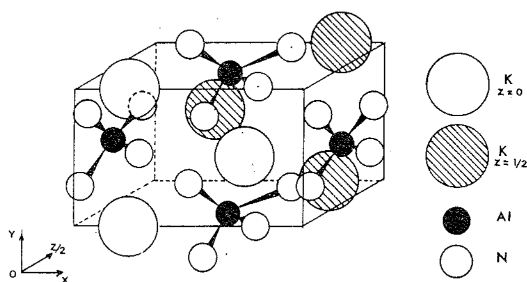


Fig. 2

La structure a été déterminée à l'aide des projections de Patterson, effectuées perpendiculairement aux axes [001] et [010]. L'affinement des paramètres atomiques et des facteurs de températures anisotropes, à l'aide du programme de Busing, Martin et Levy, a conduit à un facteur de reliabilité R = 0,060 (tableau).

TABLEAU

Paramètres atomiques de $KAl(NH_2)_4\ \alpha$.

Atome	Positions	Coordonnées et écarts types					
		x		y		z	
K..........	4 *a*	0,2399	0,0003	0	–	0	–
Al..........	4 *b*	0	–	0,4437	0,0007	0,25	–
N_1..........	8 *c*	—0,011	0,001	0,248	0,001	0,100	0,002
N_2..........	8 *c*	0,360	0,001	0,141	0,001	0,278	0,001

Cette structure comporte des tétraèdres discrets, légèrement déformés, constitués par un atome d'aluminium entouré de quatre groupements $(NH_2)^-$ (*fig.* 1 et 2). Les distances Al—N (1,836 et 1,898 Å) sont à rapprocher de celles observées dans le nitrure AlN (1,885 et 1,917 Å) ([4]) et dans le nitrure double d'aluminium et de lithium Li_3AlN_2 (1,88 Å) ([5]). L'étude

par spectrométrie infrarouge dans la région des vibrations de valence, par la présence de deux bandes uniques d'absorption ν_a et ν_s respectivement situées à 3 404 et 3 329 cm^{-1}, laissait prévoir un tel environnement tétraédrique.

Chaque atome de potassium est entouré de huit groupements $(NH_2)^-$ situés à une distance moyenne $\overline{K-N} = 3{,}137$ Å.

Il apparaît par ailleurs que l'ensemble des groupements $[Al(NH_2)_4]^-$ forme un squelette relativement rigide, à l'intérieur duquel l'ion K^+ possède un certain degré de liberté, degré mis en évidence par son fort coefficient d'agitation thermique isotrope ($B = 2{,}65$ Å^2). D'autre part, la recherche des structures des autres amidoaluminates alcalins, actuellement en cours, permettra une étude structurale comparative.

(*) Séance du 20 décembre 1971.

(1) R. Brec et J. Rouxel, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 512.
(2) R. Brec, A. Novak et J. Rouxel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 7, 1967, p. 2432-2435.
(3) R. Brec et J. Rouxel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 7, 1968, p. 2721-2726.
(4) Jeffrey et Parry, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 406.
(5) Juza et Hund, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 257, 1948, p. 13.

R. B. et P. P. : *Laboratoire de Chimie minérale A, U. E. R. de Chimie,* B. P. n° 1044, 44-*Nantes, Loire-Atlantique;*
P. H. : *Université Paris VI, Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie associé au C. N. R. S.,* Tour 16, 11, *quai Saint-Bernard,* 75-*Paris,* 5e.

CRISTALLOCHIMIE. — *Analyse structurale de la sépiolite par microdiffraction électronique.* Note (*) de MM. **Michel Rautureau**, **Cyril Tchoubar** et **Jacques Méring**, présentée par M. André Guinier.

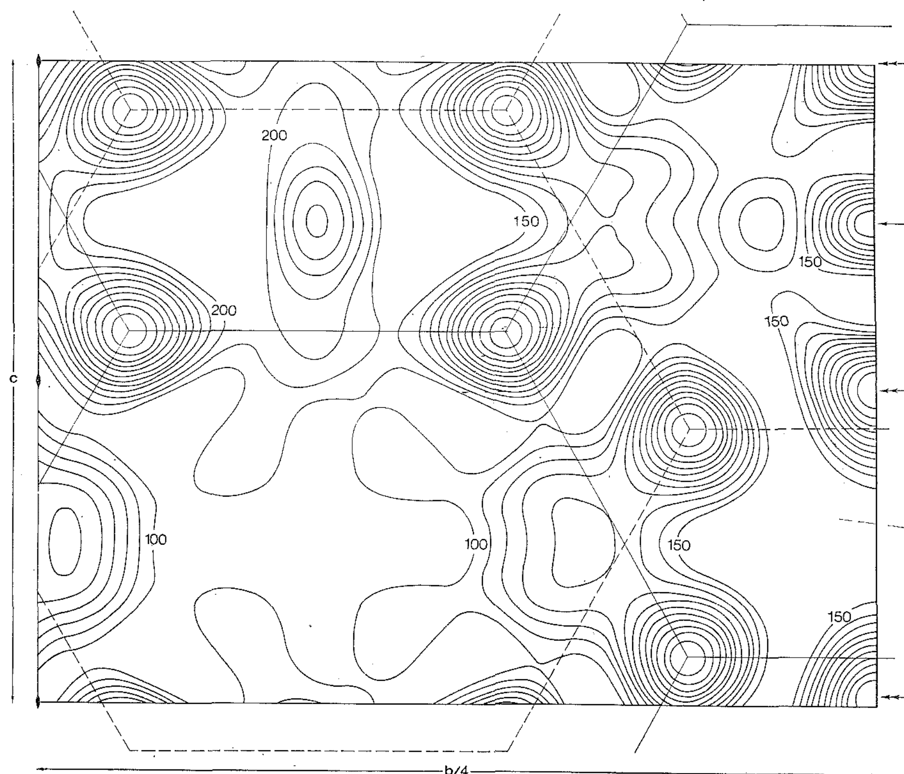
En utilisant les diagrammes obtenus par microdiffraction électronique sur des monocristaux de sépiolite, une analyse de Fourier a permis une amélioration du modèle structural proposé pour ce minéral par Brauner et Preisinger. La projection de Fourier, sur le plan (100), fait apparaître, d'une part, un atome en coordonnées $y/b = 0{,}250$ et $z/c = 0{,}750$ qui n'avait pas été mis en évidence par ces auteurs; d'autre part, la nécessité de faire un glissement relatif des couches tétraédriques de $z/c = 0{,}017$, par rapport au modèle structural de Brauner et Preisinger.

La sépiolite est un phyllosilicate magnésien dont la formule générale peut être écrite $[Si_{12-x}M_x]$ $[Mg_{8-y}N_y]$ O_{32}, nH_2O; M_x et N_y représentent des substitutions isomorphiques.

L'analyse structurale de la sépiolite a été abordée par Nagy et Bradley (1), puis par Brauner et Preisinger (2), conduisant à des modèles structuraux assez semblables, correspondant schématiquement à des rubans, en quinconce, formés d'éléments de feuillet de type mica. Brauner et Preisinger ont proposé, pour la sépiolite, la maille orthorhombique de groupe spatial P*ncn*, ce qui a été confirmé par plusieurs auteurs [(3), (4), (5)]. Toutefois, la texture microcristalline et fibreuse de ce minéral ne permet pas une analyse structurale précise à partir de données obtenues par diffraction des rayons X. Aussi il nous a paru nécessaire de reprendre ce problème en exploitant les diagrammes de diffraction électronique obtenus à partir de monocristaux isolés (microdiffraction).

Nous avons choisi pour cette étude une sépiolite type : la sépiolite d'Ampandrandava (Madagascar) dont les monocristaux sont des lattes très anisométriques ayant quelques microns de longueur pour une largeur moyenne de 300 Å et une épaisseur moyenne voisine de 150 Å. Ces lattes se posent préférentiellement sur la face {100} et, de ce fait, les diagrammes de microdiffraction les plus couramment obtenus correspondent aux réflexions $0kl$ (l'axe c étant pris suivant la direction d'allongement des cristaux); cependant, certains monocristaux se posant sur la face {010} nous avons aussi obtenu des diagrammes correspondant aux réflexions $h0l$. De plus, le microscope utilisé était équipé d'un porte-objet inclinable ce qui permettait de rattraper les défauts d'orientation de chaque particule par rapport au faisceau.

Enfin, la mesure des intensités des réflexions a été effectuée à partir de clichés photographiques, à l'aide d'un microdensitomètre à balayage permettant d'obtenir l'intensité intégrée de chaque réflexion.



La mesure des paramètres de la maille, effectuée sur les diagrammes correspondant aux réflexions $0kl$ et $h0l$, en présence d'une susbtance-étalon, montre un bon accord avec les valeurs trouvées par d'autres auteurs (*voir* tableau comparatif.)

TABLEAU

Auteurs	a (Å)	b (Å)	c (Å)
Nagy et Bradley...........	13,4	27,0	5,3
Brauner et Preisinger.......	13,4	26,8	5,28
Brindley..................	13,50	26,96	5,25
Zvyagin et coll.............	13,4	27,2	5,24
Rautureau et Tchoubar.....	13,37 ± 0,04	26,95 ± 0,08	5,24 ± 0,02

En utilisant, comme point de départ, le modèle structural proposé par Brauner et Preisinger, nous avons effectué, à partir des réflexions $0kl$ $(k + l = 2n)$, des projections de Fourier, sur le plan (100), correspondant soit à la contribution de tous les atomes de la maille de sépiolite, soit à des contributions partielles de certains atomes (méthode des séries-différences).

Ceci nous a permis, d'une part de mettre en évidence, l'existence d'un atome aux coordonnées $y/b = 0{,}250$ et $z/c = 0{,}750$. Cette position étant inoccupée dans le modèle de Brauner et Preisinger, il s'agit visiblement du transfert d'un atome d'une position possible à une autre, plutôt que d'une erreur dans les analyses chimiques. On peut prévoir que l'évolution ultérieure du travail conduira à réviser la formule structurale de la sépiolite, notamment en ce qui concerne la localisation des substitutions isomorphiques, sans pour cela remettre en cause les données de l'analyse élémentaire.

On constate, d'autre part, une position relative des couches tétraédriques différente de celle indiquée par Brauner et Preisinger et correspondant à un glissement de ces couches de $z/c = 0{,}017$, par rapport au modèle proposé par ces auteurs.

Nous donnons, sur une figure, la projection de Fourier, sur le plan (100), du potentiel correspondant à l'ensemble des atomes contenus dans un quart de maille de sépiolite (la projection présente un plan-miroir à $y/b = 0{,}250$). Les lignes fermées sont des courbes équipotentielles avec un écart de 50 unités arbitraires entre chaque ligne. Nous avons relié les positions des projections des atomes de silicium de chacune des couches tétraédriques en traits plein et pointillé. La flèche simple indique la position qui était inoccupée dans le modèle de Brauner et Preisinger; enfin, une double flêche montre un pic de potentiel correspondant à l'accumulation, sur la projection, des effets combinés de deux molécules d'eau de cristallisation et d'un atome d'oxygène de la couche tétraédrique.

Le modèle structural que nous proposons a besoin d'être encore précisé, cependant il conduit déjà à un accord, entre les intensités mesurées et calculées, plus satisfaisant que le modèle de Brauner et Preisinger.

(*) Séance du 20 décembre 1971.

(1) B. Nagy et W. F. Bradley, *Amer. Miner.*, 40, 1955, p. 885.
(2) K. Brauner et A. Preisinger, *Miner. petrogr. Mitt.*, 6, 1956, p. 120.
(3) G. W. Brindley, *Amer. Miner.*, 44, 1959, p. 495.
(4) B. B. Zvyagin, K. S. Mishchenko et V. A. Shitov, *Kristallografiya*, 8, 1963, p. 201.
(5) J. L. Martin Vivaldi et R. H. S. Robertson, *Electron optical investigation of Clays*, Mineralogical Society, Londres, 1971, p. 255.

Laboratoire de Cristallographie,
U. E. R. de Sciences,
et *Centre de Recherche*
sur les Solides
à Organisation cristalline imparfaite,
C. N. R. S.,
45-Orléans,
Loiret.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la présence d'hématite alumineuse désordonnée dans des bauxites du Var.* Note (*) de MM. **Guy Périnet** et **Raymond Lafont**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans les formations bauxitiques d'Ollières et de Villecroze ont été trouvées des granules pisolithiques constituées essentiellement d'hématite alumineuse présentant des désordres cristallins analogues à ceux de l'oligiste obtenue par déshydratation de la goethite.

L'existence d'hématite alumineuse est bien connue, notamment depuis les travaux de Chaudron et Forestier (1925) ([1]). La teneur maximale en alumine est de l'ordre de 23 %, avec la formule suivante $(Fe_{0,77}\,O_{0,23})_2O_3$ [Muan et Gee (1956) ([2]), Shirane, Cox, Ruby (1962) ([3])].

La présence d'hématite alumineuse a été reconnue dans les bauxites, entre autres par Pouillard (1950) ([4]), Beneslawsky (1957) ([5]), Bardossy (1968) ([6]), Janot et Gibert (1970) ([7]).

Mais, à notre connaissance, l'hématite alumineuse désordonnée n'avait pas encore été signalée dans les bauxites.

L'hématite désordonnée peut être obtenue par déshydratation de la goethite, au cours de laquelle il se produit une pseudomorphose en oligiste [Böhm (1929) ([8])]. Ce phénomène a été confirmé par Goldzstaub (1931)([9]) puis, plus récemment, par Rooksby (1960) ([10]).

Ce dernier a fait remarquer le caractère particulier des diagrammes de rayons X de cette hématite désordonnée : parmi les premières raies, celles qui correspondent aux plans (110), (113), (116), (300) sont nettes alors que les autres sont diffuses. Cela est dû au fait que les raies bien définies correspondent à une sous-structure commune au réseau orthorhombique de la goethite et au réseau hexagonal de l'hématite, les raies diffuses correspondant à une sur-structure en voie d'organisation.

Cette hématite conserve en quelque sorte la mémoire de son origine et il faut une température supérieure à 500°C pour obtenir l'hématite normale. Cette oligiste désordonnée est facile à identifier avec une chambre à film, ou mieux avec un diffractomètre. Nous avons constaté qu'il est commode de considérer les trois groupes de raies [(104)-(110)-113)], [(204)-(116)] et [(214)-(300)]. La comparaison la plus spectaculaire concerne les plans (104)-(110) : par exemple avec un diffractogramme avec anode de cobalt, pour l'hématite normale l'intensité de la raie (110) est égale à 69 % de celle de la raie (104), avec une largeur de raie à mi-hauteur sensiblement identique. Pour l'oligiste désordonnée il y a inversion du

rapport des intensités, 139 % au lieu de 69 % et la largeur de la raie (104) est presque le triple de celle de (110).

Dans les formations bauxitiques d'Ollières et de Villecroze nous avons trouvé de l'hématite partiellement désordonnée.

A Ollières le désordre est le moins accentué [raies (104)-(110) d'intensité égale et largeur de (104) multipliée par 1,8]. Ce désordre ne concerne que l'hématite individualisée sous forme de granule; par contre les autres concentrations hématitiques présentant un aspect de nougat sont constituées d'hématite normale.

En outre, ces granules contiennent de 5 à 10 % d'alumine substituée. Ces teneurs ont été déterminées d'après des courbes obtenues au moyen de solutions solides synthétiques préparées par coprécipitation de chlorure de fer et d'aluminium.

Une courbe est tracée à partir des diffractogrammes des solutions solides contenant du quartz comme étalon interne [on mesure l'écart entre la raie (204) de l'hématite et (112) du quartz].

Dans les bauxites cette courbe n'est pas toujours utilisable du fait de la présence de la boehmite ou de la trop faible teneur en hématite. On utilise alors la courbe établie avec le Na Cl choisi comme étalon interne et l'on mesure l'écart entre la raie (200) du chlorure de sodium et (104) de l'oxyde ferrique.

Pour la détermination de leur teneur en alumine substituée les hématites ont été au préalable chauffées vers 1000°C pour être cristallisées.

A Villecroze, le sondage 55 implanté à l'Ouest de l'église de Villecroze (Durand et Mennessier, 1964) ([11]), (Périnet et Durand, 1967) ([12]) a fourni parmi les carottes un matériel correspondant à une argilite (Neau, 1967) ([13]). Dans une masse rouge constituée de kaolinite mélée d'hématite, on reconnait des amas noirs d'oligiste sous forme, soit de pseudo-pisolithe, soit de concentration informe.

Cette hématite noire est plus désordonnée que celle d'Ollières [intensité de (110) égale à 120 % de celle de (104) et largeur de (104) multipliée par 2,5]. Par ailleurs la teneur en alumine substituée est de 7,5 %.

Ce phénomène de désorientation semble très rare et n'affecte jamais la bauxite proprement dite, comme nous l'ont montré un grand nombre d'examen de bauxites varoises; il est certainement lié au problème de la genèse de la bauxite.

En effet, les formations de Villecroze sont considérées par Neau (1967) ([13]) comme le résultat de la destruction de bauxites préexistantes; parallèlement, Nicolas et Esterle (1965) ([14]) ont montré que la bauxite très particulière d'Ollières avait été transportée.

Il semble donc qu'il y ait une correlation entre le phénomène de désorientation de l'hématite et l'allochtonie de la bauxite. Mais une autre

interprétation est possible : cette oligiste anormale correspondant à une goethite en cours de déshydratation, il s'agirait alors d'un matériau pré-bauxitique proche de la pseudo-bauxite, car l'un de nous (Périnet, 1961) ([15]) avait reconnu la présence d'oxyde de fer hydraté dans le mur des bauxites.

(*) Séance du 3 janvier 1972.

([1]) G. Chaudron et H. Forestier, *Comptes rendus*, 180, 1925, p. 1264.
([2]) A. Muan et C. Gee, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 39, nº 6, 1956, p. 207.
([3]) G. Shirane, D. Cox et S. Ruby, *Phys. Rev. U. S. A.*, 125, nº 4, 1962, p. 1158.
([4]) E. Pouillard, *Ann. Chim. Fr.*, 5, 1950, p. 164.
([5]) S. I. Beneslawsky, *Dokl. Akad. Nauk. U. R. S. S.*, 113, 1957, p. 1130.
([6]) G. Bardossy, *Bull. Soc. Géol. Hong.*, 1968, p. 408.
([7]) C. Janot et H. Gibert, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 93, 1970, p. 213.
([8]) D. Böhm, *Z. Krist.*, 68, 1929, p. 567.
([9]) S. Goldzstaub, *Comptes rendus*, 193, 1931, p. 533.
([10]) H. P. Rooksby, *Silic. indus.*, 25, nºs 7-8, 1960, p. 335.
([11]) J. P. Durand et G. Mennessier, *C. R. Sec. géol. Fr.*, 7, 1964, p. 253.
([12]) G. Périnet et J. P. Durand, 92e *Cong. Soc. Sav.* (1967), 2, 1970, p. 439.
([13]) G. Neau, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 9, 1967, p. 652.
([14]) J. Nicolas et M. Esterle, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3722.
([15]) G. Périnet, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3603.

Centre
de Recherches physiques,
31, *chemin Joseph-Aiguier,*
13-*Marseille*, 9e,
Bouches-du-Rhône.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du système* $RbVO_3$-$AgVO_3$. Note (*)

de Mlle **Scheherazade Dalichaouch**, MM. **Roger Bathie** et **Daniel Bodiot**, présentée par M. Georges Champetier.

Le diagramme d'équilibre liquide-solide et l'analyse radiocristallographique du système $RbVO_3$-$AgVO_3$ mettent en évidence une phase intermédiaire à faible domaine d'existence qui existe sous deux formes cristallines. La forme haute température de $AgVO_3$ est stabilisée par addition de faibles quantités de $RbVO_3$.

Le vanadate de rubidium $RbVO_3$ est préparé par fusion du mélange équimolaire de V_2O_5 et Rb_2CO_3 (1). Le vanadate d'argent anhydre est préparé par chauffage à 350°C du précipité obtenu au cours de la double décomposition, en milieu aqueux, entre NH_4VO_3 et $AgNO_3$ (2).

Le diagramme d'équilibre liquide-solide du système $RbVO_3$-$AgVO_3$ (*fig.*) est tracé par utilisation de deux techniques :

— l'analyse thermique différentielle, en utilisant les courbes de deuxième échauffement (montée de température à la vitesse de 300°C/h) des mélanges placés dans des creusets de platine;

— L'analyse radiocristallographique.

Le diagramme obtenu est comparable à celui du système KVO_3-$AgVO_3$ (3). Comme lui il met en évidence une phase intermédiaire, mais le domaine d'existence de celle-ci est beaucoup plus faible. Cette phase existe sous deux formes cristallines notées ρ et ρ'.

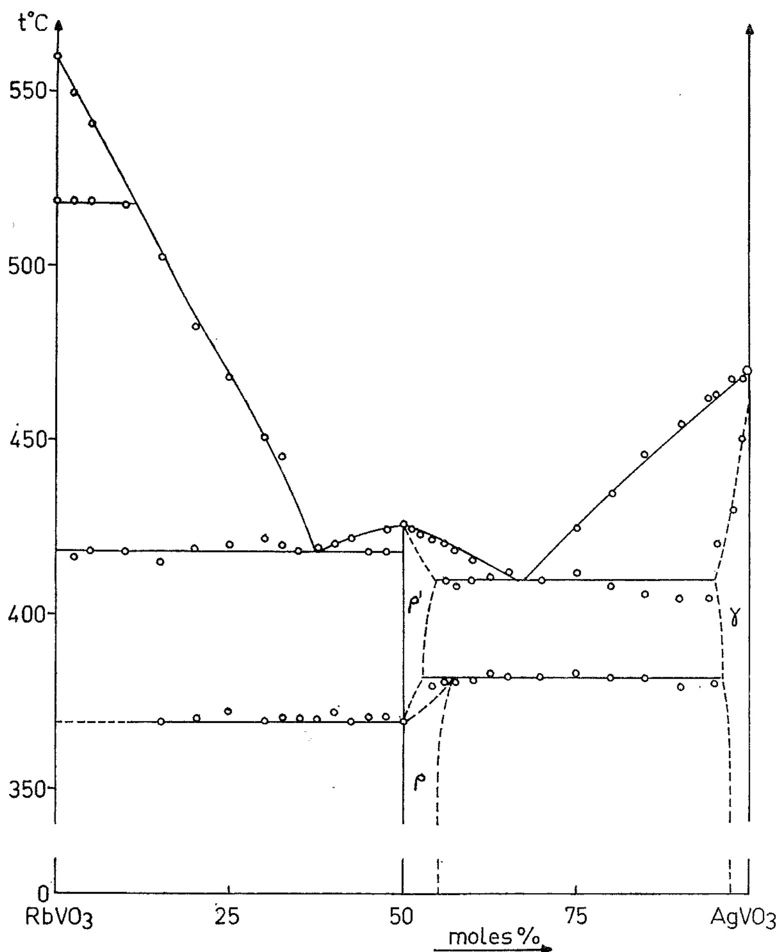
La forme basse température, ρ, existe de 50 à 55 moles $AgVO_3$%, contre 50 à 70 moles $AgVO_3$% pour la phase comparable du système KVO_3-$AgVO_3$. Son spectre de diffraction X est donné au tableau I pour la composition $RbAgV_2O_6$. Son domaine d'existence ne varie pas notablement avec la température.

Tableau I

Spectre de diffraction X *de* $RbAgV_2O_6$

d (Å)	Intensité	*d* (Å)	Intensité
7,31	mF	2,522	m
5,20	m	2,456	ttf
4,86	f	2,387	m
3,84	f	2,313	m
3,69	f	2,201	ttf
3,32	TF	2,156	m
3,21	ttf	2,046	tf
3,13	tf	1,843	mF
3,06	ttf	1,802	f
2,94	m	1,743	f
2,90	F	1,690	m
2,834	mF	1,627	m
2,768	tf	1,593	f
2,612	m		

La forme ρ′ est mise en évidence à partir de 370°C pour la composition $RbAgV_2O_6$. Son domaine d'existence est limité à 50 moles $AgVO_3$% d'un côté, quelle que soit la température ; de l'autre côté l'analyse thermique ne permet pas de le cerner car les différents accidents observés sont diffi-



cilement attribuables. Ainsi, pour le mélange contenant 53 moles $AgVO_3$%, cinq accidents thermiques apparaissent entre 370 et 420°C, mais leur reproductibilité en température n'est pas satisfaisante, car la plupart correspondent à des transformations ne mettant en jeu que des phases solides. L'interprétation dans cette zone est faite par analogie avec les résultats du diagramme KVO_3-$AgVO_3$, et figurée en traits pointillés. L'identification radiocristallographique de ρ′ est faite à partir de mélanges trempés depuis 420°C. Cette variété est à fusion congruente : 426°C pour la composition $RbAgV_2O_6$.

La forme haute température du métavanadate d'argent, notée γ, est stabilisée à toute température par l'addition d'une faible quantité de $RbVO_3$. Ce phénomène est analogue à celui déjà décrit pour le système KVO_3-$AgVO_3$ ([3]), où l'addition de KVO_3 stabilise la forme γ de $AgVO_3$. Il existe ainsi dans le diagramme $RbVO_3$-$AgVO_3$ une phase de type $AgVO_3$ γ dont le domaine d'existence atteint au maximum 5 moles $RbVO_3$% à 380°C.

TABLEAU II

Nature de l'invariant	*t* (°C)	$AgVO_3$ (moles %)	Équilibre
Transformation.........	518	0	$RbVO_3$ α sol. ⇌ $RbVO_3$ β sol.
Fusion...............	560	0	$RbVO_3$ β sol. ⇌ $RbVO_3$ liq.
Eutectique............	418	38	$RbVO_3$ + ρ′ ⇌ liq.
Transformation.........	370	50	ρ sol. ⇌ ρ′ sol.
Fusion...............	426	50	ρ′ sol. ⇌ liq.
Péritectique...........	382	57	ρ sol. ⇌ ρ′ sol. + γ sol.
Eutectique............	410	67	ρ′ sol. + γ sol. ⇌ liq.
Fusion...............	474	100	$AgVO_3$ sol. ⇌ $AgVO_3$ liq.

Le tableau II rassemble la composition, la température et la nature de l'équilibre des différents phénomènes invariants rencontrés dans ce système.

(*) Séance du 20 décembre 1971.

([1]) N. Belyaev et T. G. Golovanova, *Izv. Vysshikh. Uchebn. Zavedenii, Tuest. Met.*, 7, 1964, p. 117.
([2]) L. Malaprade, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 6, 1950, p. 765.
([3]) R. Bathie et D. Bodiot, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1651.

Département de Chimie,
Faculté des Sciences,
2, *rue Didouche-Mourad,*
Alger,
Algérie.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude des composés du type* $M^{IV}Cl''_4$, 2 NOCl (M = Zr, Hf, Th) *par spectroscopie infrarouge et Raman.* Note (*) de

MM. **John MacCordick**, **Claude Devin**, **Roger Perrot** et **Raymond Rohmer**, présentée par M. Georges Champetier.

Les spectres de vibration infrarouge et Raman sont discutés pour les complexes chloronitrosylés des tétrachlorures des éléments du groupe IV secondaire et du thorium, à l'état solide. Les résultats confirment le caractère ionique prédominant de ces composés et mettent en évidence la symétrie de base octaédrique O_h pour les anions $[MCl_6]^{--}$ associés au cation nitrosonium.

La préparation et l'étude de la stabilité thermique des complexes d'addition formés par action du chlorure de nitrosyle liquide sur les tétrachlorures des différents métaux du groupe IV ont été décrites antérieurement [(1), (2), (3)]. Dans le présent travail, nous avons étudié les spectres de vibration en domaine lointain des composés du zirconium, du hafnium et du thorium du type MCl_4, 2 NOCl afin de mieux caractériser leur structure à l'état solide. Il est intéressant, dans ce but, de comparer les spectres de ces composés à ceux des complexes analogues du titane (IV) ou du vanadium (IV), pour lesquels une constitution ionique représentée par la formule $(NO)_2[MCl_6]$ a été établie [(4), (5)].

Synthèse des complexes. — $ThCl_4$, 2 NOCl est préparé par l'action de NOCl en excès, à 20°C et pendant 4 jours, sur le tétrachlorure pur en tube scellé. Le produit, qui est insoluble dans NOCl liquide, est recueilli sous forme de poudre microcristalline jaune vif.

Une modification utile dans le cas des chlorures de zirconium et de hafnium consiste à saturer une solution concentrée du tétrachlorure dans le chlorure de thionyle, à 0°C, avec NOCl gazeux. Le complexe MCl_4, 2 NOCl précipité est filtré et lavé avec $SOCl_2$ en système clos, et séché rapidement sous pression réduite. Toute manipulation des produits solides est faite à l'abri de l'humidité.

Fréquences attribuées à $[NO]^+$ *dans* MCl_4, 2 NOCl (en cm^{-1})

Composé	Infrarouge (*)	Raman
$TiCl_4$, 2 NOCl	2165 m (**)	2166 TF
$ZrCl_4$, 2 NOCl	2192 F	2191 F
$HfCl_4$, 2 NOCl	2199 F	2196 TF
$ThCl_4$, 2 NOCl	2165 m-F	2165 m-F

TF, très forte; F, forte, m, moyenne.

(*) Nujol, plaques en NaCl;

(**) Valeur indiquée par Sharp et Thorley (4).

SPECTRES DE VIBRATION. — Les composés d'addition montrent, dans le domaine spectral de 1850 à 2 500 cm^{-1}, une seule bande, d'intensité moyenne à forte. Cette bande est attribuable au cation nitrosonium d'après Sharp et Thorley [4].

Le fait que les groupements nitrosyle sont sous forme de cation, implique la présence de l'anion $[MCl_6]^{--}$ dans tous les complexes considérés. Or, l'existence de cet anion avec la symétrie octaédrique du groupe O_h est bien connue dans de différents chlorures complexes des éléments de transition du groupe IV et du thorium [[6], [7], [8]].

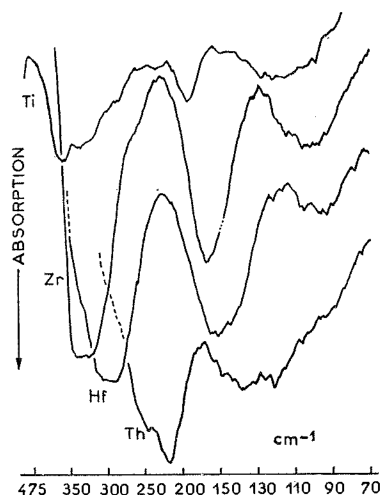


Fig. 1. — Spectres infrarouges lointains des anions dans les composés $(NO)_2[MCl_6]$.

Si l'on envisage cette même symétrie pour les anions dans les complexes nitrosylés, on pourra prévoir deux vibrations actives en infrarouge (ν_3 et ν_4 du type F_{1u}) et trois vibrations actives en Raman (ν_1, ν_2 et ν_5 respectivement du type A_{1g}, E_g et F_{2g}). Les spectres infrarouges lointains (*fig.* 1) montrent, en effet, deux bandes principales pour chaque complexe dans le domaine 475 à 130 cm^{-1}.

Par analogie avec les bandes vers 370 et 193 cm^{-1} dans l'anion $[TiCl_6]^{--}$ du sel de nitrosonium, les paires de bandes centrées autour de 335, 168 (Zr); 300, 150 (Hf) et 218, 138 cm^{-1} (Th) peuvent être respectivement attribuées aux vibrations ν_3 et ν_4.

Il apparaît que la décroissance de fréquence des deux vibrations du type F_{1u} est assez régulière pour une augmentation de la masse atomique de l'atome métallique central. Une tendance similaire pour les bandes larges dans le domaine 130 à 90 cm^{-1} [absorptions attribuables vraisemblablement à une vibration de réseau [6]], n'est cependant plus valable

pour le composé du thorium. Dans ce dernier cas, cette bande semble se superposer à ν_4 et pourrait apparaître vers 120 cm^{-1}.

Les raies mesurées en Raman pour les complexes du titane, du zirconium et du hafnium sont indiquées de façon schématique dans la figure 2.

Ces spectres étant peu nets, les intensités relatives et les positions pointées pour les raies les plus faibles sont données avec des réserves.

Chaque spectre est caractérisé par trois raies dans le domaine 350 à 150 cm^{-1} qui sont assignées respectivement aux vibrations ν_1, ν_2 et ν_5.

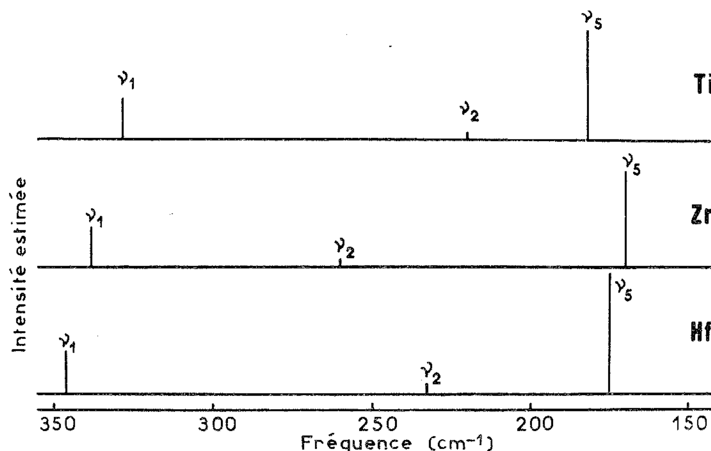


Fig. 2. — Représentation schématique des spectres Raman des complexes $(NO)_2[MCl_6]$ (M = Ti, Zr, Hf).

De ce fait, les différents spectres sont en accord avec la symétrie octaédrique prévue pour l'anion dans les complexes étudiés.

On note que la fréquence ν_1 (à 328 (Ti), 338 (Zr) et 346 (Hf) cm^{-1}) *augmente* avec l'augmentation de la masse atomique de l'élément métallique dans le complexe. Ce même effet (l'inverse de celui agissant sur les vibrations actives en infrarouge) a été observé et discuté par Davies et Long pour ν_1 caractéristique des anions $[ZrCl_6]^{--}$ et $[HfCl_6]^{--}$ en solution (7).

Selon ces auteurs, $\Delta\nu_1$ est de 5 cm^{-1}; il est de 6 cm^{-1} entre les sels $(NH_4)_2[ZrCl_6]$ et $(NH_4)_2[HfCl_6]$ (6) et de 8 cm^{-1} entre le chlorozirconate et le chlorohafnate de nitrosonium considérés dans le présent travail.

Le spectre Raman de $(NO)_2[ThCl_6]$ était de trop faible intensité pour fournir des renseignements définitifs, mais il est possible que des épaulements observés vers 415 et 280 cm^{-1} correspondent respectivement aux vibrations ν_1 et ν_2 et qu'une raie plus nette à 194 cm^{-1} soit attribuable à ν_5. Si ceci est le cas, l'augmentation générale de la fréquence de ν_1 pour

les dérivés du titane, du zirconium et du hafnium reste valable aussi pour le complexe du thorium, élément ne rentrant pas naturellement dans le groupe IV.

En conclusion, l'étude des spectres de vibration des complexes MCl_4, 2 NOCl (M = Zr, Hf, Th) à l'état solide confirme la présence du cation nitrosonium d'une part et de l'anion complexe $[MCl_6]^{--}$ de symétrie de base octaédrique d'autre part. Les édifices anioniques peuvent être partiellement déformés. On peut donc supposer que la contribution ionique représentée par la formule $(NO^+)_2\,[MCl_6]^{--}$ est bien prédominante, mais ceci n'exclut pas une certaine polarisation de l'anion par le cation nitrosonium.

Des conditions analogues ont été relevées également dans d'autres composés de cette classe, notamment dans NO $[AlCl_4]$ (9) et NO $[SbCl_6]$ (10).

(*) Séance du 3 janvier 1972.

(1) C. Devin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1957, p. 979.
(2) R. Perrot et C. Devin, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 772.
(3) C. Devin, *Thèse*, Besançon, 1960.
(4) D. W. A. Sharp et J. Thorley, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 3557.
(5) J. MacCordick, *Experientia*, 26, 1970, p. 1289.
(6) D. Adams et D. C. Newton, *J. Chem. Soc.*, (A), 1968, p. 2262.
(7) J. E. D. Davies et D. A. Long, *Ibid.*, p. 2560.
(8) *Voir* K. W. Bagnall, *Coordin. Chem. Rev.*, 2, 1967, p. 145-149.
(9) H. Gerding et H. Houtgraaf, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 72, 1953, p. 21.
(10) F. Seel, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 252, 1943, p. 24/33.

Laboratoire
de Chimie minérale et structurale
associé au C. N. R. S.,
Groupe de Spectrochimie moléculaire,
4, rue Blaise-Pascal,
67-Strasbourg, Bas-Rhin
et *Faculté des Sciences*
et des Techniques de Besançon
Laboratoire de Chimie générale,
32, rue Mégevand,
25-Besançon, Doubs.

CHIMIE MINÉRALE. — *Le système binaire eau-hydrogenocarbonate de rubidium.* Note de (*) Mme Luce Carbonnel et M. Francis Raffelini, présentée par M. Georges Champetier.

Le diagramme des équilibres liquide-solide du système binaire H_2O-$RbHCO_3$, tracé pour la première fois, met en évidence deux variétés allotropiques du bicarbonate de rubidium dont le point de transformation se situe à — 3,6°C.

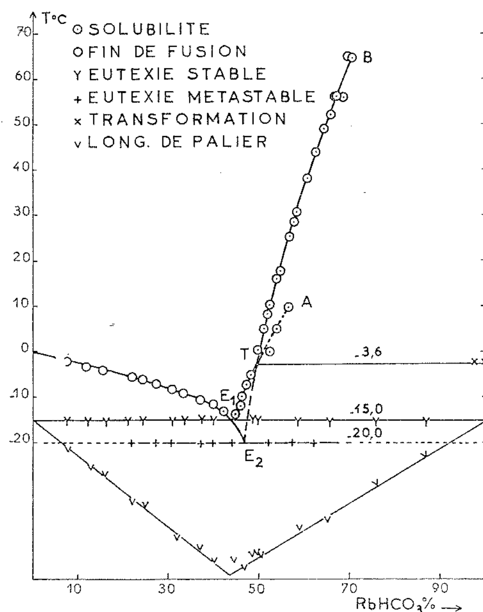
Les bicarbonates de rubidium et de césium ont été signalés par Forcrand ([1]) en 1909, qui obtenait ces composés « sous forme de prismes anhydres précipitant par l'action de l'acide carbonique sur une liqueur saturée de carbonate ». Sachant que ces sels se déposaient anhydres en milieu aqueux, aucun chimiste n'avait jugé utile d'établir les diagrammes de phases eau-bicarbonate alcalins lourds; jusqu'à ce que l'un de nous montrât, à propos du système binaire eau-bicarbonate de césium ([2]), que cette espèce chimique existait sous forme de trois variétés allotropiques dont les points de transformation se situaient à 23,0 et 43,4°C.

Le système binaire eau-hydrogenocarbonate de rubidium, qui a ensuite retenu notre attention, est décrit dans la présente Note. La solubilité du carbonate de rubidium et de ses hydrates a fait, de notre part, l'objet d'investigations récentes [([3]), ([4]), ([5])]. Le bicarbonate, moins soluble que le sesquihydrate du carbonate, est préparé au laboratoire par barbotage de gaz carbonique dans une solution saturée de carbonate de rubidium « Merck » à la température ambiante; il précipite en longues aiguilles transparentes et flexibles. Soigneusement lavé et séché, le produit est dosé par l'acide chlorhydrique normal au moyen d'un pH mètre enregistreur « Tacussel » TS 7, il contient environ 99 % de $RbHCO_3$. Il se conserve bien à la température ordinaire, ainsi que les solutions saturées en présence d'un excès de cristaux; par contre, après séparation, ces dernières ont tendance à perdre du dioxyde de carbone. Cette instabilité se révèle à l'examen des courbes de dosage potentiométriques : si l'analyse ne suit pas immédiatement le prélèvement une proportion plus ou moins importante de carbonate neutre se manifeste.

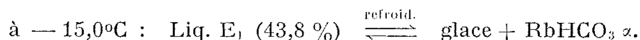
Les techniques mises en œuvre dans l'exploration de ce système ont été : l'analyse thermique directe et différentielle pratiquée à l'échauffement, la méthode isotherme dite méthode des « solubilités » ainsi que la radiocristallographie et l'analyse thermogravimétrique à titre de méthode de contrôle. Le prix élevé des sels de rubidium et la nécessité de préparer le bicarbonate au laboratoire conduisent à travailler sur des échantillons de faible masse (de l'ordre du gramme). Les phénomènes thermiques

accompagnant les eutexies-glace sont suffisamment énergétiques pour être étudiés par analyse thermique directe, tandis que les accidents correspondant à la transformation allotropique nécessitent l'intervention de la méthode différentielle.

Le diagramme des équilibres liquide-solide est reproduit sur la figure. Les compositions pondérales sont portées en abcisses et les températures, exprimées en degré Celsius, en ordonnées.



Eutexie stable E_1. — L'arrêt eutectique est repéré à — 15,0°C sur les courbes d'analyse thermique fournies par tous les mélanges. L'étude calorimétrique de l'invariant conduit au graphique triangulaire reproduit sous l'horizontale d'invariance. Il permet de fixer la composition du liquide eutectique en équilibre avec la glace et le bicarbonate anhydre :



à — 15,0°C : Liq. E_1 (43,8 %) $\underset{}{\overset{\text{refroid.}}{\rightleftharpoons}}$ glace + $RbHCO_3$ α.

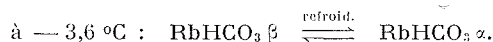
Le *liquidus* est formé de trois parties :

Le tracé de la branche de glace est obtenu en portant les températures de fin de fusion relevées sur les courbes d'analyse thermique en fonction de la composition; un point de « solubilité » la complète au voisinage de l'eutexie (*fig.*).

En ce qui concerne le bicarbonate anhydre : l'analyse des solutions saturées a permis de montrer, en multipliant les expériences entre — 15

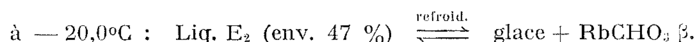
et 10°C, qu'il existe une brisure dans le liquidus à — 3,6°C et qu'on peut obtenir deux séries de valeurs entre — 3 et + 10°C. Il faut donc distinguer deux formes de bicarbonate de rubidium : la variété α, stable au-dessous de — 3,6°C à laquelle correspond la branche de liquidus E_1T prolongée métastable jusqu'en A et la variété β stable à la température ambiante en équilibre avec ses solutions saturées le long de TB. La transition située à — 3,6°C a donc été mise en évidence par la discontinuité du liquidus. L'analyse thermique différentielle pratiquée à l'échauffement sur du bicarbonate anhydre ou très faiblement hydraté a apporté une première confirmation en montrant à — 3,6°C un pic endothermique de faible amplitude.

Il s'agit donc d'une énantiotropie :



$$\text{à} -3{,}6\,^\circ\text{C} : \quad RbHCO_3\,\beta \underset{}{\overset{\text{refroid.}}{\rightleftharpoons}} RbHCO_3\,\alpha.$$

Eutexie métastable E_2. — Les courbes d'analyse thermique de tous les mélanges de composition moyenne présentent à — 20°C un accident qui précède le palier eutectique et le perturbe. Ce phénomène métastable peut être aisément « effacé »; il suffit d'interrompre le chauffage dès qu'il apparaît, de tremper rapidement l'échantillon dans l'azote liquide et de reprendre l'analyse thermique pour constater que dans ces conditions seule l'eutexie stable à — 15°C se manifeste. Les prolongements des branches de glace et de bicarbonate β se coupent à cette température; on en déduit que cet accident est vraisemblablement une eutexie métastable.



$$\text{à} -20{,}0\,^\circ\text{C} : \quad \text{Liq. } E_2 \text{ (env. 47 \%)} \overset{\text{refroid.}}{\rightleftharpoons} \text{glace} + RbCHO_3\,\beta.$$

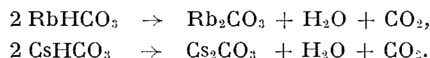
Controle radiocristallographique. — Afin de vérifier l'existence des deux variétés allotropiques du bicarbonate de rubidium, nous avons fait appel aux techniques de diffraction des rayons X. L'étude a été effectuée sur des poudres. L'enceinte contenant l'échantillon soumise à un balayage d'azote sec était, suivant les cas, maintenue à la température ambiante ou préalablement refroidie. Les deux variétés allotropiques ont ainsi pu être atteintes. Les radiogrammes ont été effectués sur film photographique par la méthode de Debye et Scherrer et sur papier par enregistrements diffractométriques.

A la température ordinaire les diagrammes observés correspondent aux résultats récemment parus ([6]). Par contre les enregistrements effectués vers — 20°C en diffèrent sensiblement.

En immobilisant le goniomètre sur certaines raies de diffraction nous avons pu les « effacer » puis les faire « réapparaître » par un abaissement ou une élévation de température autour de — 4°C. Nous poursuivons l'établissement de la structure de la forme α stable à basse température qui, comme la forme β, semble être monoclinique.

STABILITÉ DES HYDROGÉNOCARBONATES DE RUBIDIUM ET DE CÉSIUM. — Nous avons étudié la décomposition de ces sels par thermogravimétrie sous balayage d'azote. Partis d'échantillons légèrement humides nous avons dans tous les cas enregistré les phénomènes suivants : entre 60 et 100°C une légère perte de poids dûe au départ de la vapeur d'eau, un palier entre 100 et 150°C, puis entre 150 et 240°C une diminution continue de poids. L'analyse du résidu blanc indique qu'il s'agit dans les deux cas du carbonate alcalin.

Les bicarbonates sont donc stables jusqu'à 150°; au-delà, ils se décomposent suivant les réactions :



$$2\,RbHCO_3 \rightarrow Rb_2CO_3 + H_2O + CO_2,$$
$$2\,CsHCO_3 \rightarrow Cs_2CO_3 + H_2O + CO_2.$$

La transformation en carbonate est totale à 250°C.

Le tableau suivant rassemble les coordonnées des points remarquables du diagramme.

TABLEAU

Nature du phénomène	Composition $RbHCO_3$ %	Température (°C)	Phases solides en équilibre
Eutexie métastable E_2	47	—20,0	Glace + $RbHCO_3\beta$
Eutexie stable E_1	43,8	—15,0	Glace + $RbHCO_3\alpha$
Transition T	49,4	— 3,6	$RbHCO_3\alpha$ + $RbHCO_3\beta$

(*) Séance du 3 janvier 1972.
(1) FORCRAND, *Comptes rendus*, 149, 1909, p. 719.
(2) L. CARBONNEL, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 864.
(3) L. CARBONNEL, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2074.
(4) L. CARBONNEL et F. RAFFELINI, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3458.
(5) F. RAFFELINI et L. CARBONNEL, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 2061.
(6) KIM MOON IL, *Daehan Hwahak. Hwoejee*, 13 (2), 1969, p. 131.

Laboratoire
de Chimie physique minérale
et macromoléculaire,
Centre Universitaire de Luminy,
70, route Léon-Lachamp,
13-Marseille, 9e,
Bouches-du-Rhône.

CHIMIE MINÉRALE. — *Morphologie des dépôts de Bore sur carbone pyrolytique.* Note (*) de M. **Albert Luque**, présentée par M. Paul Laffitte.

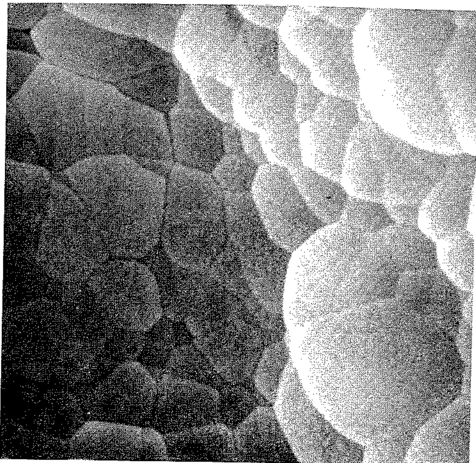
Des dépôts de bore, obtenus par réduction de BCl_3 par l'hydrogène, sur du carbone pyrolytique chauffé entre 800 et 1000°C par rayonnement, sont étudiés par micrographie et rayons X. La première couche est constituée de bore amorphe. Plus ou moins vite, apparaissent ensuite des amas cristallins de bore rhomboédrique α ou β et des cristaux de bore quadratique α.

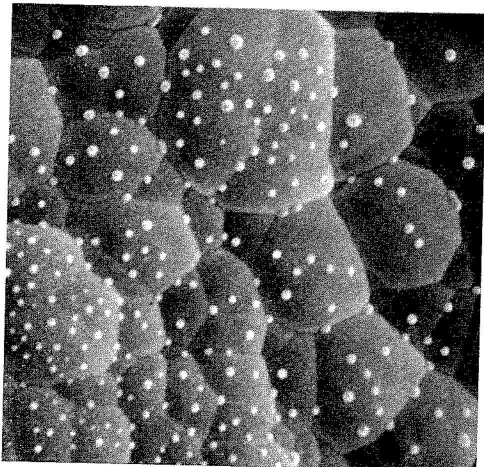
Dans une Note précédente ([1]) nous avons décrit le dispositif expérimental qui nous permet d'étudier les dépôts de bore sur un prisme à base carrée placé dans l'axe d'un tube de silice, le chauffage étant réalisé par des lampes de projection. Le prisme est toujours en graphite industriel dense. Mais le substrat étudié est mieux défini lorsqu'il est sous la forme d'une pastille de 9 mm de diamètre, exactement encastrée dans un logement cylindrique foré perpendiculairement à l'une des faces du prisme. Dans les expériences dont il est fait état ici, les pastilles sont en carbone pyrolytique fourni par la Société « Le Carbone Lorraine ». Les premiers résultats, obtenus directement sur les parois de graphite industriel, avaient montré que le dépôt commençait par la formation d'une couche continue de « bore primaire ». Ensuite, apparaissaient sur cette couche des amas cristallins constitués de bore rhomboédrique α et β. Ces dépôts, effectués, avec de faibles débits d'hydrogène et de BCl_3, continués pendant des temps assez longs (1 à 2 h), semblaient aussi montrer que le chauffage par rayonnement abaisse la température d'apparition des phases cristallines. L'observation et l'étude du dépôt primaire, généralement presque entièrement recouvert de bore cristallisé, étaient rendues difficile par l'impossibilité de séparer ce dépôt du substrat, d'une part et des amas cristallins, d'autre part.

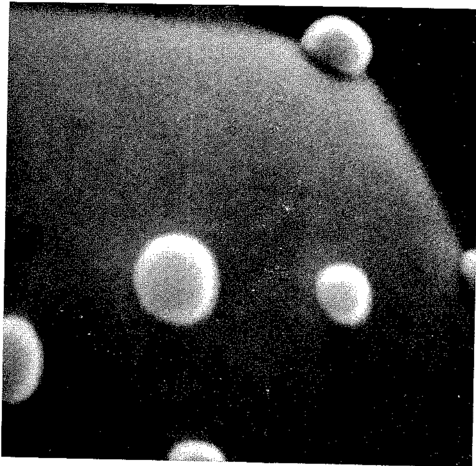
Explication de la Planche

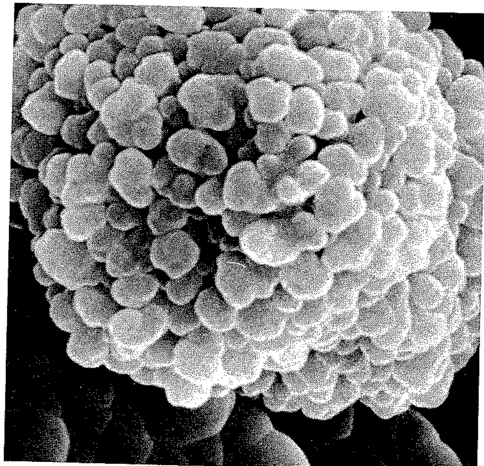
Microphotographies réalisées au microscope électronique à balayage.

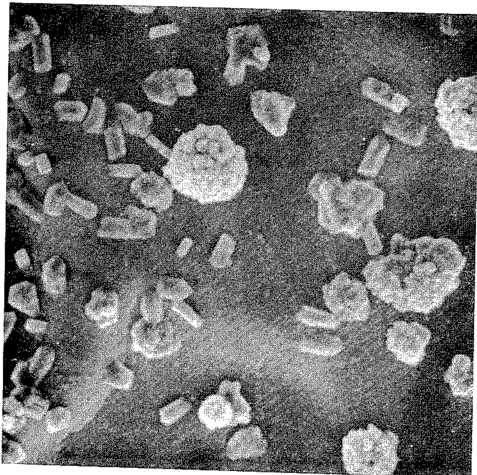
Fig. 1 (G× 2 500). — Dépôt de bore amorphe obtenu à 900°C.
Fig. 2 (G× 2 500). — Apparition de nodules cristallins à 900°C.
Fig. 3 (G×20 000). — Mêmes nodules observés avec un plus fort grossissement.
Fig. 4 (G× 2 000). — Amas cristallins de bore rhomboédrique β obtenus à 900°C.
Fig. 5 (G× 270). — Amas cristallins et cristaux de bore quadratique α à 1000°C.
Fig. 6 (G× 2 700). — Mêmes cristaux de bore quadratique α observés à plus fort grossissement.

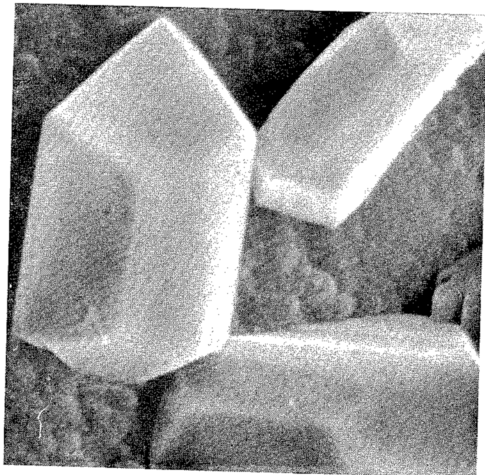

1


2


3


4


5


6

C'est pour étudier plus particulièrement la nature du bore primaire de la couche continue et les étapes de la croissance du bore cristallin que nous avons utilisé des substrats de carbone pyrolytique. Le carbone pyrolytique est facilement clivable ce qui permet de détacher aisément des parcelles extrêmement fines.

Les dépôts ont été effectués à des températures comprises entre 800 et 1000°C. Le débit total des réactifs varie de 60 à 600 ml.mn^{-1} et la proportion volumétrique de BCl_3 dans le mélange d'hydrogène et d'halogénure est comprise entre 25 et 40 %. Les temps de dépôts sont compris entre 1 et 10 mn.

DÉPÔT PRIMAIRE. — L'observation microscopique des dépôts obtenus pendant les premières minutes montre que le bore commence par former des nodules hémisphériques. La réunion de ces nodules forme une couche continue dont la surface est constituée par des polygones curvilignes convexes. L'épaisseur du dépôt augmente par l'empilement de couches successives, tandis que les polygones s'étendent en diminuant leur convexité. La surface du dépôt présente l'aspect caractéristique du *bore amorphe* (*fig.* 1) qualifié de « peau d'orange » par J. S. Gillespie (2). S'il ne se forme pas de nouveaux nodules, ni de cristaux, la couche continue devient de plus en plus lisse.

La structure du dépôt primaire est étudiée par la méthode Debye-Scherrer. Les poudres sont obtenues avec des fragments de la couche continue, exempts d'excroissances cristallines. Les spectres de rayons X sont constitués uniquement de quatre anneaux diffus correspondant aux distances moyennes 4,35-2,52, 1,74 et 1,39 Å, valeurs en bon accord avec celles qui sont citées dans la littérature pour caractériser le bore amorphe [(2) à (5)]. Lorsque le bore a entraîné une fraction notable de substrat, les spectres comportent en plus les raies du graphite. Les raies du carbure de bore n'ont jamais été observées.

DÉPOTS CRISTALLINS. — Au cours des dépôts, des amas cristallins apparaissent, plus ou moins vite, sur la couche continue. La première étape est illustrée par les figures 2 et 3 qui montrent l'apparition, à la surface du bore amorphe, de petits nodules qui vont se rassembler et constituer des amas. A 900°C, ces nodules peuvent atteindre, au bout de 10 mn, 3 μ environ. Dans ce cas, nous avons observé que les amas cristallins sont constitués de bore rhomboédrique β. Les nodules sont plus petits et colorés en brun-rouge lorsque les amas sont constitués de bore rhomboédrique α.

Il se forme aussi, à la surface du bore amorphe, des cristaux ayant des faces planes bien formées, pouvant atteindre 20 μ (*fig.* 5 et 6). Ces cristaux sont facilement séparés de la couche amorphe et l'analyse aux rayons X montre qu'il sont constitués de *bore quadratique* α (6). Il apparaissent dès 900°C mais seulement lorsque les débits des réactifs sont

assez faibles, ici, inférieurs à 350 ml.mn^{-1}. A 1000°C leur développement est rapide et ne semble pas dépendre de la concentration des réactifs.

CONCLUSION. — L'étude des dépôts de bore par réduction de BCl_3 sur front chaud est plus facile sur un substrat de carbone pyrolytique. La couche continue de bore qui se forme en premier lieu est toujours amorphe. Sur cette couche prennent naissance, plus ou moins rapidement, des nodules cristallins qui, en se rassemblant, forment des amas constitués de bore rhomboédrique α ou β. Simultanément, mais seulement à partir de 900°C, des cristaux de bore quadratique peuvent se développer.

Les microphotographies qui illustrent cette Note ont été obtenues avec le microscope électronique à balayage du Bureau de Recherches géologiques et minières à Orléans.

(*) Séance du 3 janvier 1972.

(1) G. VUILLARD, A. LUQUE et F. AUGUSTIN, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 444.

(2) J. S. GILLESPIE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 2423.

(3) C. P. TALLEY, L. E. LINE et Q. D. OVERMAN, *Boron*, vol. I, *Proceeding of the conference on boron*, Plenum Press, New-York, 1960, p. 94.

(4) H. M. OTTE et H. A. LIPSITT, *Phys. Stat. Sol.*, 13, 1966, p. 39.

(5) P. F. LINDQUIST, M. L. HAMMOND et R. H. BRAGG, *J. Appl. Phys.*, 39, n° 11, 1968, p. 5152.

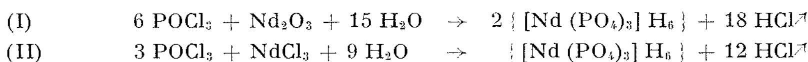
(6) J. L. HOARD et A. E. NEWKIRK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 70.

Laboratoire de Chimie minérale,
Faculté des Sciences,
45-Orléans 02,
Loiret.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la dissolution des composés du néodyme dans un mélange* $POCl_3$-D_2O. Note (*) de MM. **Pierre Brun** et **Paul Caro**, présentée par M. Henri Moureu.

On montre qu'il est possible de dissoudre des composés du néodyme dans un mélange $POCl_3$-D_2O. Il en résulte une augmentation notable du rendement quantique de fluorescence par rapport au mélange $POCl_3$-H_2O.

Dans une Note précédente [1] nous avons interprété la dissolution de l'oxyde ou du chlorure de néodyme dans $POCl_3$ en présence d'eau par la réaction



(I) $6\,POCl_3 + Nd_2O_3 + 15\,H_2O \rightarrow 2\,\{[Nd(PO_4)_3]\,H_6\} + 18\,HCl\nearrow$

(II) $3\,POCl_3 + NdCl_3 + 9\,H_2O \rightarrow \{[Nd(PO_4)_3]\,H_6\} + 12\,HCl\nearrow$

Il est possible d'obtenir le même résultat en remplaçant H_2O par D_2O. Les réactions (I) et (II) restent valables en remplaçant simplement HCl par DCl, l'équilibrage des charges étant assuré par D^+ au lieu de H^+.

L'étude du spectre d'absorption au voisinage du niveau $^2P_{1/2}$ du néodyme confirme l'hypothèse concernant l'identité de l'entourage de l'ion pour des solutions préparées avec H_2O, D_2O, ou $H_2O + SnCl_4$ (solution aprotique) (*fig.*). Les groupements tétraèdriques PO_4 sont les coordinats primaires ce qui se déduit de l'identité du spectre d'absorption avec celui du phosphate monazite [1].

De nombreux travaux ont montré par ailleurs que la desexcitation du niveau supérieur, intervenant dans la fluorescence des terres rares, est due principalement aux vibrations moléculaires d'énergie élevée [[2], [3]]. Cette hypothèse est bien confirmée dans le cas des solutions dans $POCl_3$, par l'augmentation considérable du rendement quantique et du temps de vie de fluorescence lorsque l'on passe d'une solution préparée avec H_2O à une solution aprotique obtenue par remplacement de l'hydrogène par Sn, Ti, Zr [[4], [5]].

La dissolution en présence de D_2O présente l'avantage d'abaisser l'énergie des vibrations moléculaires : (par exemple 3 600 cm^{-1} pour OH, 2 700 cm^{-1} pour OD). Il en résulte une augmentation très sensible de l'intensité de fluorescence et du temps de vie.

Nous avons comparé trois solutions types, de concentration 0,2 M en Nd, correspondant aux caractéristiques chimiques suivantes :

A : $POCl_3$-H_2O-$SnCl_4$-Nd_2O_3 ; (solution aprotique),

B : $POCl_3$-H_2O-Nd_2O_3,

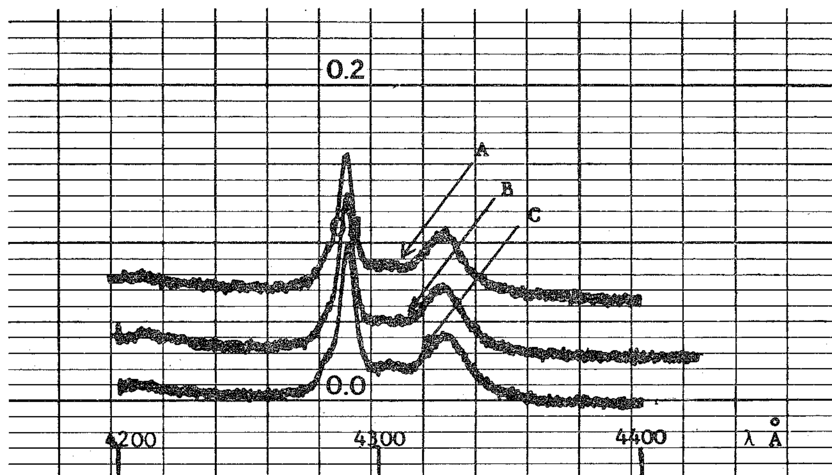
C : $POCl_3$-D_2O-Nd_2O_3.

Dans les trois cas, la quantité de H_2O ou D_2O introduite correspond à la stœchiométrie définie par la réaction (I).

Les résultats rassemblés dans le tableau donnent les intensités de fluorescence I_f et le temps de vie τ mesuré sur la transition $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$.

Ces résultats appellent les remarques suivantes :

La valeur 200 μs est relativement médiocre pour la solution du type A qui peut être considérée comme non optimisée; pour une solution de bonne



Transition $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ (température ordinaire) de la configuration $4f^3$ pour Nd_2O_3 dissous dans :

A : $POCl_3$-H_2O-$SnCl_4$; B : $POCl_3$-H_2O; C : $POCl_3$-D_2O.

qualité, on peut obtenir un temps de vie de 300 à 350 μs [(5), (6)]. Il faut noter de plus que la solution C n'est certainement pas exempte d'atomes d'hydrogène compte tenu du mode opératoire adopté.

Solution	I_f (unités arbitraires)	τ (μ s)
A........................	450	200
B........................	5,8	4
C........................	119	50

On peut vérifier que le rapport des temps de vie est très sensiblement égal au rapport des intensités de fluorescence, ce qui implique qu'aucune

perturbation aux probabilités de transition entre les niveaux supérieurs d'excitation et le niveau $^4F_{3/2}$ n'est introduite, ce qui confirme bien l'hypothèse d'un entourage identique de l'ion dans les différents cas.

(*) Séance du 20 décembre 1971.

(1) P. Brun et P. Caro, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 894,

(2) J. L. Kropp et M. W. Windsor, *J. Chem. Phys.*, 42, 1965, p. 1599-1608.

(3) A. Heller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 2058-2059.

(4) G. Raoult, F. Collier et H. Dubost, *Comptes rendus*, 267, série B, 1968, p. 1420.

(5) H. Samelson, R. Kocher, T. Waszak et S. Kellner, *J. Appl. Phys.*, 41, 1970, p. 2459-2469.

(6) F. Collier, M. Michon et C. Lesergent, *Comptes rendus*, 272, série B, 1971, p. 945.

Laboratoire d'Électronique quantique,
Faculté des Sciences de Rennes,
Campus de Rennes,
35-*Beaulieu, Ille-et-Vilaine*
et
Laboratoire des Terres Rares
du C. N. R. S.,
1, *place Aristide-Briand,*
92-*Bellevue,*
Hauts-de-Seine.

CHIMIE MINÉRALE. — *Distribution cationique dans quelques nouvelles phases oxygénées de type wolframite et æschynite.* Note (*) de MM. **Roger Salmon** et **Gilles Le Flem**, présentée par M. Henri Moureu.

Les auteurs décrivent la préparation et la distribution cationique des phases $LiVW_2O_8$, $NaVW_2O_8$ de structure wolframite et $LnVWO_6$ (Ln = Y, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er et Yb) de structure æschynite.

Étudiant la phase V_2WO_6 de structure trirutile J. C. Bernier et P. Poix ont montré que le vanadium y comportait le degré d'oxydation + III, le tungstène le degré + VI [1]. Partant de cette remarque nous avons pensé qu'il devait être possible d'obtenir d'autres composés oxygénés du vanadium + III et du tungstène + VI de structure proche, c'est-à-dire comportant également des motifs octaédriques liés entre eux par des arêtes communes.

Nous nous proposons de décrire dans cette Note la préparation et la structure de deux nouveaux groupes de composés répondant à cette définition : $LiVW_2O_8$ et $NaVW_2O_8$ de structure wolframite et $LnVWO_6$ (Ln = Y, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er et Yb) de structure æschynite.

1. $LiVW_2O_8$ et $NaVW_2O_8$ ont été obtenus par action de WO_2 sur les brannérites $LiVWO_6$ [2] et $NaVWO_6$ [3]. Le mélange réactionnel est longuement broyé et placé dans un creuset d'or lui-même introduit dans un tube en silice scellé sous vide. La synthèse est terminée après deux traitements thermiques de 15 h à 750°C pour $LiVW_2O_8$ à 700°C pour $NaVW_2O_8$.

Les données cristallographiques apparaissent au tableau I. Elles sont confrontées à celles relatives au chrome et au fer + III qui possèdent des rayons ioniques très proches de celui du vanadium trivalent : 0,615 Å pour Cr^{3+}, 0,645 Å pour Fe^{3+}, 0,64 Å pour V^{3+} [4].

Tableau I

	$a \pm 0{,}008$ (Å)	$b \pm 0{,}005$ (Å)	$c \pm 0{,}005$ (Å)	β^0	d_{calc}	$d_{obs} \pm 0{,}05$	Groupes d'espaces
$LiVW_2O_8$...	9,289	11,396	4,907	90,15	7,08	7,00	C *c* ou C 2/*c*
$LiCrW_2O_8$..	9,232	11,350	4,894	90,46	7,20	7,10	C *c* ou C 2/*c*
$LiFeW_2O_8$..	9,288	11,414	4,901	90,66	7,10	7,00	C *c* ou C 2/*c*
$NaVW_2O_8$..	9,880	5,698	4,987	90,25	6,74	6,62	P *c* ou P 2/*c*
$NaCrW_2O_8$.	9,827	5,707	4,919	90,00	6,85	6,75	P *c* ou P 2/*c*
$NaFeW_2O_8$.	9,913	5,730	4,949	90,56	6,80	6,70	P *c* ou P 2/*c*

L'examen du tableau I mène aux conclusions suivantes :

1° $LiVW_2O_8$ est isotype des phases $LiBW_2O_8$ (B = Cr, Fe) que nous avons décrites antérieurement [5] et qui appartiennent au groupe des wolframites ordonnées de type II : il en résulte un ordre 1-1 entre les atomes de vanadium et de lithium dans les directions O x et O y.

2° $NaVW_2O_8$ est isotype des phases $NaBW_2O_8$ (B = Cr, Fe) que nous avons également étudiées auparavant [5]. Ces phases appartiennent au groupe des wolframites ordonnées de type I caractérisé par un ordre 1-1 entre atomes de vanadium et sodium, mais dans la direction O x seulement.

2. Les phases $LnVWO_6$ (Ln = Y, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er et Yb) ont été obtenues par action de WO_2 sur l'orthovanadate de terre rare $LnVO_4$ correspondant. La synthèse, effectuée dans un creuset de platine, lui-même placé dans un tube en silice scellé sous vide, s'effectue en 15 h à 1100°C.

TABLEAU II

	$a \pm 0,008$ (Å)	$b \pm 0,005$ (Å)	$c \pm 0,005$ (Å)	d_{calc}	$d_{obs} \pm 0,05$
$YVWO_6$	10,995	7,330	5,169	6,69	6,67
$PrVWO_6$	10,994	7,456	5,347	7,15	7,04
$NdVWO_6$	10,990	7,445	5,327	7,24	7,23
$SmVWO_6$	10,990	7,404	5,276	7,45	7,34
$EuVWO_6$	11,010	7,390	5,255	7,50	7,38
$GdVWO_6$	10,990	7,374	5,233	7,65	7,54
$TbVWO_6$	10,992	7,356	5,210	7,72	7,66
$DyVWO_6$	11,000	7,345	5,194	7,81	7,76
$HoVWO_6$	10,990	7,326	5,169	7,91	7,87
$ErVWO_6$	10,995	7,324	5,153	7,97	7,90
$YbVWO_6$	10,988	7,287	5,120	8,17	7,94

Leurs caractères cristallographiques sont rassemblés au tableau II. L'indexation des spectres Debye-Scherrer a permis de déterminer les règles d'existence : $(hk0)$: $h = 2n$, $(0kl)$: $k + l = 2n$. Elles correspondent ainsi aux groupes $Pnma$ (D_{2h}^{16}) ou $Pn2_1a$ (C_{2v}^{9}).

Nous avons montré qu'elles avaient en fait une structure analogue à celle de l'æschynite $CaTa_2O_6$ dont la structure a été déterminée par L. Jahnberg [6] (*fig.* 1 *a*). Le réseau comporte des octaèdres oxygénés groupés par deux grâce à des arêtes communes; ces motifs sont eux-mêmes liés entre eux par des sommets communs, donnant naissance à des tunnels parallèles à O y, dans lesquels se placent les atomes de calcium.

TABLEAU III

Groupe	$Pnma$	$Pn2_1a$
$SmVWO_6$	R = 0,21	R = 0,12
$YbVWO_6$	R = 0,18	R = 0,09

Dans les phases $LnVWO_6$ ce sont les ions Ln^{3+} qui occupent les tunnels, les atomes de vanadium et de tungstène se répartissent entre les sites octaédriques soit d'une manière ordonnée (groupe d'espace $Pn\,2_1\,a$), chaque octaèdre étant occupé par un atome différent au sein d'une paire, soit selon une distribution statistique (groupe P*nma*).

Une comparaison entre intensités observées et calculées des spectres X a permis de préciser ce point; à partir de positions atomiques identiques à celles de $CaTa_2O_6$, nous avons déterminé la répartition pour $SmVWO_6$ et $YbVWO_6$. Les facteurs de reliabilité obtenus pour les deux groupes

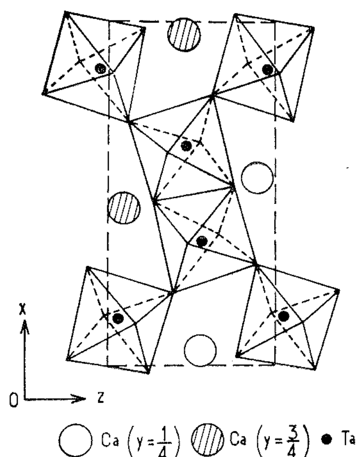


Fig. 1*a*

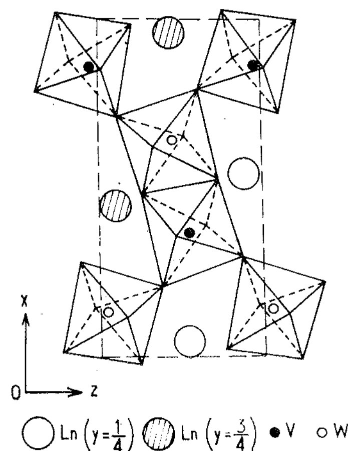


Fig. 1*b*

possibles (tableau III) montrent sans ambiguité que la répartition est ordonnée (*fig.* 1 *b*).

Des mesures de susceptibilité magnétique en fonction de la température effectuées pour $LiVW_2O_8$, $NaVW_2O_8$ et $YVWO_6$ devaient permettre de vérifier le degré d'oxydation du vanadium. Les courbes obtenues ne témoignent d'un comportement paramagnétique qu'à haute température.

TABLEAU IV

	$p\ (\mu_B)$	$\mu_{calc}\ (\mu_B)$	T (K)
$LiVW_2O_8$	2,94	2,83	> 200
$NaVW_2O_8$	2,62	2,83	> 760
$YVWO_6$	2,94	2,83	> 300

Le tableau IV résume les résultats obtenus dans ce domaine. Les valeurs observées du moment effectif s'écartent peu alors de celle correspondant à la seule contribution de spin pour un état d^2. Le comportement magné-

tique à plus basse température ne pourra être expliqué que par une étude physique plus approfondie.

(*) Séance du 3 janvier 1972.

(1) J. C. BERNIER et P. POIX, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1247.
(2) J. GALY, G. MEUNIER, J. SENEGAS et P. HAGENMULLER, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33, 1971, p. 2403.
(3) B. DARRIET, Communication personnelle.
(4) R. D. SHANNON et C. T. PREWITT, *Acta Cryst.*, B, 25, 1969, p. 925.
(5) R. SALMON, A. CASALOT, G. LE FLEM et P. HAGENMULLER, *Mat. Res. Bull.*, 5, 1970, p. 341.
(6) L. JAHNBERG, *Acta Chem. Scand.*, 71, 1963, p. 2458.

Service
de Chimie minérale structurale
de l'Université
de Bordeaux I,
associé au C. N. R. S.,
351, *cours de la Libération,*
33-*Talence, Gironde.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Configuration de quelques α-oximinoalcools.*

Note (*) de Mlle **Odile Convert**, MM. **Jean Pinson** et **Joseph Armand**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude de la configuration des oximes a fait l'objet de nombreux Mémoires [1]. Il a été montré que les protons aldéhydiques [1] et ceux situés en α des oximes simples du type $R_1R_2CH-C(=NOH)-R_3$ [2] résonnent à champ plus faible lorsque le groupe N—OH est en position syn respectivement par rapport au proton aldéhydique et par rapport au groupe R_1R_2-CH. D'autre part, le déplacement chimique des protons du groupe OH de divers composés hydroxylés dépend étroitement de la structure de la molécule lorsque les spectres sont enregistrés dans le DMSO d_6 ; dans le cas des oximes [1], les déplacements chimiques $\delta_{N-O\underline{H}}$ observés ne dépendent pas de la concentration si celle-ci est inférieure à 5 %.

Ayant obtenu par réduction de dérivés nitrés, des α-oximinoalcools [3] nous avons tenté de préciser leur configuration en utilisant les spectres RMN tracés dans DMSO d_6 ($C < 5$ %) et les spectres infrarouges tracés en solution diluée ($C \leq 10^{-3}$ M) dans CCl_4. Les composés étudiés ont été également préparés par des méthodes décrites dans la littérature, soit par action de NH_2OH sur des α-cétols, soit par réduction d'α-oximinocétones [3] sauf **2** qui est un produit commercial. Les spectres RMN montrent que les composés sont généralement des isomères purs; cependant on n'a pu obtenir qu'un mélange de **6** et **7** et on n'a pas pu séparer **9** du mélange de **9** et **10**.

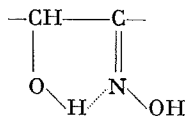
Dans le tableau, nous avons rassemblé les oximes étudiées avec la configuration que nous proposons, les valeurs des déplacements chimiques en ppm et celle des fréquences ν_{OH} en cm^{-1}.

Résultats et discussion. — 1° Les spectres RMN de **1** et **2** sont en accord avec les configurations admises pour ces composés depuis les travaux de Meisenheimer [5] : en effet le proton C$\underline{H}$OH résonne à champ nettement plus faible pour **1** que pour **2**, en accord avec les résultats de Karabatsos [2] mentionnés plus haut. Les protons hydroxyliques sont différenciés; si on ne note pas de différence exploitable pour les $\delta_{CHO\underline{H}}$, on remarque par contre que $\delta_{NO\underline{H}}$ de **1** est nettement supérieur à celui de **2** : ceci est dû à la présence du groupe —CHOH— en α qui non seulement augmente l'écart, mais inverse l'ordre, car pour les benzaldoximes $\delta_{O\underline{H}} = 11,19$ pour l'isomère (E) et 11,58 pour l'isomère (Z).

TABLEAU

	$\delta_{C\underline{H}OH}$	$\delta_{CHO\underline{H}}$	$\delta_{NO\underline{H}}$	$\delta_{\underline{H}-C(NOH)-}$	ν_{OH}	
1. C_6H_5—CHOH—C—C_6H_5 (Z) ‖ HO—N	6,05	5,91	11,58	–	3 600	–
2. C_6H_5—CHOH—C—C_6H_5 (E) ‖ N—OH	5,55	5,93	10,88	–	3 600	3 510
3. C_6H_5—CHOH—C—H (E) ‖ N—OH	5,16	5,83	10,8	7,4	3 600	3 510
4. C_6H_5—CHOH—C—CH_3 (E) ‖ N—OH	5,26	5,83	10,66	–	3 600	3 510
5. C_6H_5—CHOH—C—C_2H_5 (E) ‖ N—OH	5,25	–	10,5	–	3 600	3 510
6. CH_3—CHOH—C—H (E) ‖ N—OH	4,25	–	10,46	7,25	–	–
7. CH_3—CHOH—C—H (Z) ‖ NO—N	4,63	–	10,68	6,63	–	–
8. CH_3—CHOH—C—CH_3 (E) ‖ N—OH	4,21	4,91	10,33	–	3 600	3 520
9. CH_3—CHOH—C—C_6H_5 (E) ‖ N—OH	4,61	5,08	10,66	–	3 590	3 520
10. CH_3—CHOH—C—C_6H_5 (Z) ‖ HO—N	5,40	5,10	11,23	–	3 600	–
11. $(CH_3)_2CH$—CH_2—CHOH—C—CH_3 (E) ‖ N—OH	4,05	4,86	10,33	–	3 600	3 520
12. $(CH_3)_2CH$—CHOH—C—CH_3 (E) ‖ N—OH	3,53	4,91	10,33	–	3 600	3 520
13. $(CH_3)_2CH$—CHOH—C—C_2H_5 (E) ‖ N—OH	3,56	4,88	10,28	–	3 600	3 520

Les spectres infrarouges mettent en évidence une bande à 3 510 cm^{-1} pour **2** qui est absente sur le spectre de **1**. Nous sommes donc amenés à attribuer cette bande à une chélation intramoléculaire



schématisée ci-dessus : cette configuration est en effet analogue à celle des complexes que forme **2** avec les métaux de transition, H étant remplacé par l'ion métallique. Si notre hypothèse est exacte, on doit observer une bande analogue uniquement dans les composés ayant même configuration que **2**.

2° La position du proton aldéhydique de **3** est très proche de celle de l'acétaldoxime (E) (7,30) et fort éloignée de celle de l'isomère (Z) (6,72); pour $C_6H_5CH_2C$ (=NOH)H Karabatsos [2] donne pour le liquide pur les valeurs 7,42 pour l'isomère (E) et 6,82 pour l'isomère (Z) : on en déduit que **3** a la configuration (E). Le spectre infrarouge présente la bande OH chelaté attendue à 3 510 cm^{-1}. **2** et **3** ayant même configuration, on peut déduire que le remplacement de H par C_6H_5 provoque un $\Delta\delta_{C\underline{H}OH} = +\ 0{,}41$ dû probablement aux effets inductif et anisotrope. **4** et **5** ont également la configuration (E), car d'une part les valeurs de $\delta_{C\underline{H}OH}$ sont voisines de celles de **3**, et d'autre part, les spectres infrarouges de **4** et **5** présentent la bande OH chelaté observée pour **2** et **3**.

3° Les positions des protons aldéhydiques de **6** et **7**, qui sont très proches respectivement des isomères (E) et (Z) de l'acétaldoxime (*cf.* § 2), permettent de déterminer leur configuration; celle-ci est confirmée par les valeurs de $\delta_{C\underline{H}OH}$: $\delta_{C\underline{H}OH\,7}$ est nettement plus élevé que $\delta_{C\underline{H}OH\,6}$. On voit que $\delta_{NO\underline{H}\,7} - \delta_{NO\underline{H}\,6} = +\ 0{,}22$; on peut calculer alors la valeur $\delta_{NO\underline{H}\,1} - \delta_{NO\underline{H}\,2}$ en supposant que les $\delta_{NO\underline{H}}$ dépendent pour une configuration donnée de la transmission de l'effet polaire du groupe voisin du groupe oximino. On peut alors comparer $\delta_{NO\underline{H}\,1} - \delta_{NO\underline{H}\,2}$ trouvé, avec un

$$\Delta\delta \text{ calculé} = \delta_{NO\underline{H}\,10} - \delta_{NO\underline{H}\,7} + \delta_{NO\underline{H}\,7} - \delta_{NO\underline{H}\,6} + \delta_{NO\underline{H}\,3} - \delta_{NO\underline{H}\,2} :$$

les valeurs des deux $\Delta\delta$ sont proches (0,7 et 0,61), ce qui permet de penser que notre hypothèse est exacte.

4° **8** a la configuration (E) car d'une part $\delta_{C\underline{H}OH}$ est proche de celui de **6** et éloigné de celui de **7** et d'autre part le spectre infrarouge de **8** présente une bande OH chelaté à 3 520 cm^{-1}.

5° La valeur nettement plus élevée de $\delta_{C\underline{H}OH}$ de **10** comparée à celle de **9** permet d'attribuer la configuration (E) à **9** et (Z) à **10**. Ceci est confirmée par l'absence de bande OH en infrarouge à 3 510-3 520 cm^{-1} pour **10**,

alors que le mélange **9** + **10** présente une bande à 3 520 cm^{-1}, et par la valeur $\Delta\delta = \delta_{NOH\,10} - \delta_{NOH\,9} = +0{,}57$ qui est proche de la valeur trouvée (ou calculée au paragraphe 4) de $\delta_{NOH\,1} - \delta_{NOH\,2}$.

6° Les composés **11**, **12** et **13** ont la configuration (E) car ils présentent d'une part des δ_{NOH} très proches de celui de **8** et d'autre part une bande OH chelaté à 3 520 cm^{-1}. Les valeurs de δ_{CHOH} sont plus faibles que celle de **8**, ce qui peut être expliqué par l'effet inductif; en effet pour des alcools R—CHOH—R', la valeur de δ_{CHOH} varie suivant la nature de R. Ainsi, dans $CDCl_3$, entre CH_3—CHOH—CH_3 et $(CH_3)_2CH$—CHOH—CH_3 on a $\Delta\delta_{CHOH} = +0{,}47$; ici on a dans le même solvant $\delta_{CHOH\,8} - \delta_{CHOH\,12} = +0{,}44$.

En conclusion, les spectres RMN tracés dans DMSO d_6 et les spectres infrarouges en solution diluée permettent d'obtenir un nombre d'arguments suffisant pour déterminer la configuration d'oximes du type R—CHOH—C(=NOH)—R'.

(*) Séance du 20 décembre 1971.

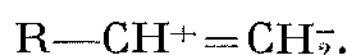
(1) *The Chemistry of the carbon-nitrogen double bond*, Interscience Publishers, New-York, 1970, p. 383-392 et réf. citées.
(2) G. J. Karabatsos et N. Hsi, *Tetrahedron*, 24, 1968, p. 3347 et réf. citées.
(3) O. Convert, *Thèse*, Paris, 1970.
(4) S. Samne et P. Fréon, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1643.
(5) Meisenheimer et Meis, *Chem. Ber.*, 57, 1924, p. 293.

Laboratoire
de Chimie organique structurale
et Laboratoire de Chimie IV,
Université de Paris VI,
8, rue Cuvier,
75-Paris, 5e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'addition radicalaire de l'hypobromite de ter-butyle sur quelques composés allyliques.* Note (*) de MM. **Jean-François Pallaud**, **Jean-Michel Pabiot** et **Robert Pallaud**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs étudient la réaction de l'hypobromite de ter-butyle sur quelques allylcyclanes et dérivés allyliques et vinylique aromatiques. Ils obtiennent avec des rendements moyens les composés d'addition radicalaire attendus.

L'hypobromite de ter-butyle réagit spontanément avec de nombreux hydrocarbures [1] dans le cas des additions dissymétriques sur les alcènes, eux-mêmes dissymétriques, le sens de l'addition est en général bien déterminé; tout se passe comme si le carbone le plus substitué du système éthylénique s'ionisait positivement.



$$R—CH^{+}=CH_2^{-}.$$

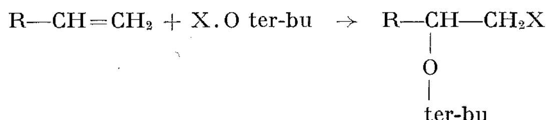
En particulier l'addition de BrH conduit à R—CHBr—CH_3 et non à R—CH_2CH_2Br (tout au moins avec des réactifs rigoureusement purs).

Les acides hypohalogéneux, ClOH, BrOH, IOH, s'additionnent avec une extrême facilité par une réaction du type



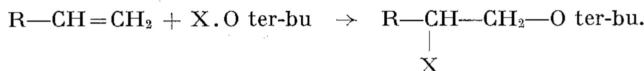
$$R—CH=CH_2 + X.OH \rightarrow R—CHOH—CH_2X.$$

L'hydroxyle se fixe sur le carbone le plus substitué. Les dérivés des acides hypohalogéneux se comportant comme ceux-ci l'addition des hypohalogénites de ter-butyle devrait s'effectuer conformément à la réaction suivante :



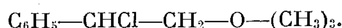
$$R—CH=CH_2 + X.O\ \text{ter-bu} \rightarrow R—CH(O\ \text{ter-bu})—CH_2X$$

Ce n'est pas le cas. La nature radicalaire de cette réaction, mise en évidence par son inhibition par l'hydroquinone conduit à une addition anormale de la forme suivante :



$$R—CH=CH_2 + X.O\ \text{ter-bu} \rightarrow R—CH(X)—CH_2—O\ \text{ter-bu}.$$

Ce phénomène a déjà été signalé [2] lors de l'addition de l'hypochlorite de ter-butyle sur le styrène qui conduit au composé :



$$C_6H_5—CHCl—CH_2—O—(CH_3)_3.$$

Ce composé, a été transformé par hydrogénolyse dans l'éthanol absolu, en présence de PtO_2 et d'un exès de collidine en phényl-2 éthyl ter-butyl-

éther en vue d'identification; les spectres de RMN et d'absorption dans l'infrarouge étaient superposables avec ceux d'un authentique obtenu en chauffant à reflux du phényl-2 éthanol, du chlorure de ter-butyle et du carbonate de sodium pendant 48 h.

Pour notre part, nous avons préparé ces dérivés bromés conformément aux composés obtenus par Walling et Thaler; à partir des allylcyclanes, allyl-1 méthyl-4 cyclohexane, allyl-1 méthyl-3 cyclohexane, allyl-1 diméthyl-3.4 cyclohexane, allyl benzène, vinyl-4 cyclohexène, allyl-1 éthoxy-4 benzène, allyl-1 méthoxy-4 benzène, allyl-1 méthyl-thio-4 benzène, allyl-1 éthyl-thio-4 benzène, allyl-1 diméthoxy-3.4 benzène, allyl-1 isopropyl-4 benzène, allyl-1 méthylènedioxy-3.4 benzène.

Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

Tableau

Produits d'addition	É (°C/mm Hg)	n_d (°C)	Rdt (%)
Bromo-2 cyclohexyl-3 terbutoxy-1 propane	$95/_{0,2}$	1,5218 (25)	70
Bromo-2 (méthyl-4 cyclohexyl-1)-3 terbutoxy-1 propane.	$138–139/_{18}$	1,5170 (22)	52
Bromo-2 (méthyl-3 cyclohexyl-1)-3 terbutoxy-1 propane.	$104/_{14}$	1,5079 (24)	35
Bromo-2 (diméthyl-3.4 cyclohexyl-1)-3 terbutoxy-1 propane	$125/_{0,5}$	1,5153 (22)	48
Bromo-2 phényl-3 terbutoxy-1 propane	$147/_{16}$	1,5810 (25)	60
Bromo-2 (cyclohexène-3 yl-1)-2 terbutoxy-1 éthane	$70–71/_{0,4}$	–	30
Bromo-2 (éthoxy-4 phényl-1)-3 terbutoxy-1 propane	$162–168/_{0,7}$	1,5770 (24)	24
Bromo-2 (méthoxy-4 phényl-1)-3 terbutoxy-1 propane.	$174–180/_{2}$	1,6540 (23)	34
Bromo-2 (méthyl-thio-4 phényl-1)-3 terbutoxy-1 propane	$204–208/_{15}$	1,6255 (22)	25
Bromo-2 (éthyl-thio-4 phényl-1)-3 terbutoxy-1 propane.	$214/_{18}$	1,6065 (23)	31
Bromo-2 (diméthoxy-3.4 phényl-1)-3 terbutoxy-1 propane	$195/_{1}$	1,5820 (41)	40
Bromo-2 (méthylènedioxy-3.4 phényl-1)-3 terbutoxy-1 propane	$168–170/_{0,2}$	1,5990 (22)	43
Bromo-2 (isopropyl-4 phényl-1)-3 terbutoxy-1 propane.	$139–142/_{0,1}$	1,5512 (23)	43

Partie expérimentale. — 1. *Préparation de l'hypobromite de ter-butyle.* — On prépare dans un erlenmeyer de 1 l la solution glacée d'hypobromite de sodium obtenue en ajoutant à une mole d'hypochlorite de sodium : 500 ml d'une solution 2 M (500 ml d'hypochlorite de sodium du commerce 47-50° chlorométriques français contiennent une molécule), 400 g de glace et 120 g de bromure de sodium anhydre. Quand le bromure est dissous, on ajoute rapidement le mélange de 93 ml d'alcool ter-butylique et 100 ml d'acide acétique. On verse le mélange dans une ampoule à décanter et on recueille la phase organique lourde, séchée sur sulfate de magnésium; elle titre (dosage iodométrique) 90 % d'hypobromite de ter-butyle, le rendement est de 75 %.

2. *Préparation des dérivés bromés.* — Dans un tricol muni d'un agitateur, d'un réfrigérant ascendant, et d'une ampoule à brome, 0,1 mole d'hypobromite de ter-butyle est ajouté à 0,1 mole de dérivé allylique dans 200 ml d'éther anhydre. Lorsque l'addition du réactif est terminée, on chauffe une heure à reflux de l'éther.

Après refroidissement on chasse l'éther, on distille sous pression réduite.

(*) Séance du 20 décembre 1971.

(1) C. WALLING et W. THALER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 3877.
(2) C. WALLING, HEATON et TANNER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1964, p. 1715.

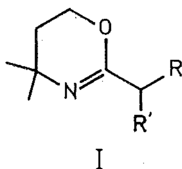
Laboratoire
de Chimie organique appliquée,
École Nationale Supérieure
de Chimie,
Université Paris VI,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris,* 5e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction de Meyers. Utilisation des diméthyl-4.4 oxazolines-2 de préférence aux dihydro-1 oxazines-3 dans la synthèse de cétones substituées.* Note (*) de MM. **Jacques-Émile Dubois** et **Claude Lion**, présentée par M. Henri Normant.

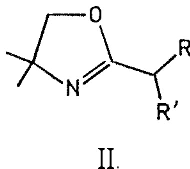
L'action des organolithiens sur les diméthyl-4.4 oxazolines-2 substituées (II) conduit, comme pour les dihydro-1 éxazines-3 (I) de Meyers, aux cétones correspondantes. L'alcoylation de l'ènamine intermédiaire (IV) est possible et permet la synthèse de cétones substituées.

Parmi les nombreuses méthodes de synthèse de dérivés carbonylés encombrés inventoriés au laboratoire [1], la méthode D_{3a} (action d'un organométallique sur un chlorure d'acide en présence de sel de cuivre), s'avère la plus efficace [2]. A côté de cette voie d'obtention de cétones encombrées, nous avons pu mettre au point récemment une autre voie de synthèse satisfaisante, qui utilise l'action des cuprates d'alcoyllithium sur des α-bromocétones de « squelette intermédiaire » [3] : cette dernière réaction permettant de quaterniser un centre en α du carbonyle.

D'autres méthodes efficaces de préparation de cétones ont été décrites dernièrement, par Meyers et coll. [4]. Ces réactions mettent en jeu des dihydro-1 oxazines-3 substituées (I) et des organométalliques. Les dihydro-1 oxazines-3 présentent le désavantage de n'être pas commerciales bien que leur obtention soit simple et bien décrites [5]. Disposant d'acides de structure variée, au laboratoire, étape intermédiaire de la synthèse du type D_{3a}, nous avons pensé utiliser un système analogue à celui ci-dessus, mais plus abordable comme précurseur de cétones, en l'occurence les diméthyl-4.4 oxazolines-2 substituées (II). Ces composés sont facilement obtenus par action d'un acide sur l'amino-2 méthyl-2 propanol [6]. Dans cette Note, nous montrons que ce système déjà utilisé [[4b], [7]], fournit une excellente voie de synthèse de cétones substituées.



I

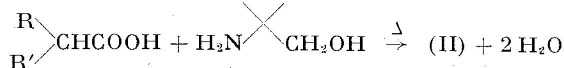


II

Par action d'acides de structures variées sur l'amino-2 méthyl-2 propanol [8], nous avons préparé dans une première étape une série de diméthyl-4.4 oxazolines-2 substituées (II). Nos résultats se trouvent dans le tableau I.

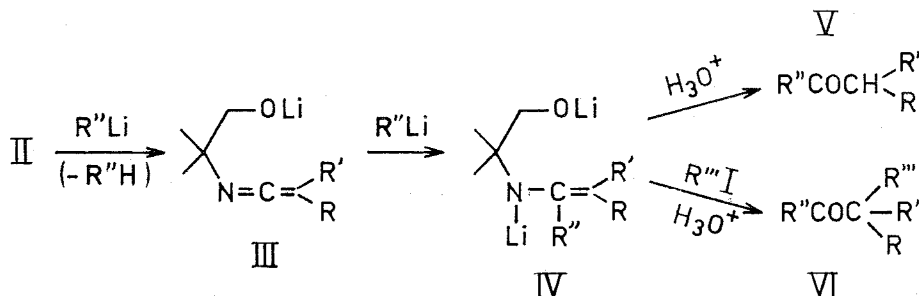
On pouvait penser par analogie aux dihydro-1 oxazines-3 de Meyers [4] que les diméthyl-4.4 oxazolines-2 (II) réagiraient avec les organolithiens

TABLEAU I



Composés n°	Acides R	Acides R'	Rendements (%) en (II)
1	Me	Me	68
2	Me	Et	42
3	Et	Et	31
4	H	*i* Pr	50
5	Me	*i* Pr	41
6	Et	*i* Pr	30

pour former dans un premier stade la cétimine (III). Cette dernière, avec un second équivalent d'organolithien conduirait à l'ènamine lithiée (IV) susceptible par hydrolyse de fournir la cétone (V) ou par action d'un iodure d'alcoyle, la cétone alcoylée (VI).



En effet, par action d'organolithiens sur les diméthyl-4.4 oxazolines-2 du tableau I, nous avons obtenu après hydrolyse acide ou après alcoylation par un iodure d'alcoyle les cétones du tableau II.

TABLEAU II

Synthèse de cétones par action des organolithiens sur les oxazolines

Oxazolines	R"Li	R'''I	Cétones (%)		DEL
1	EtLi	–	*i* PrCOEt	(89)	FO (2 000) (1 000)
	i PrLi	–	*i* PrCO *i* Pr	(69)	FO (2 000) (2 000)
	EtLi	MeI	*t* BuCOEt	(74)	FO (3 000) (1 000)
	i PrLi	EtI	*t* AmCO *i* Pr	(96)	FO (3 100) (2 000)
	EtLi	*i* PrI	Me_2 *i* PrCCOEt	(64)	FO (3 110) (1 000)
2	EtLi	–	*sec* BuCOEt	(76)	FO (2 100) (1 000)
	EtLi	MeI	*t* AmCOEt	(74)	FO (3 100) (1 000)
3	EtLi	–	Et_2CHCOEt	(91)	FO (2 200) (1 000)
	EtLi	MeI	Et_2MeCCOEt	(60)	FO (3 200) (1 000)
4	EtLi	–	*i* BuCOEt	(83)	FO (1 110) (1 000)
5	MeLi	–	(*i* Pr)(Me)CHCOMe	(85)	FO (2 110) (0 000)
6	EtLi	–	(*i* Pr)(Et)CHCOEt	(65)	FO (2 210) (1 000)

Les diméthyl-4.4 oxazolines-2 substituées, de comportement identique à celui des dihydro-1 oxazines-3, mais d'accès plus aisé, offre une excellente voie d'accès aux cétones substituées. La méthode permet la préparation de cétones aussi substituées que FO (3200) (1000) et FO (2210) (1000) (oxazolines 3 et 6, tableau II). Ces synthèses permettent d'espérer l'accès à des composés plus encombrés. Nous continuons nos travaux pour situer les limites pratiques de ce type de synthèse.

(*) Séance du 3 janvier 1972.

(1) J. E. Dubois et H. Hennequin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3572; J. E. Dubois, H. Hennequin et M. Boussu, *Ibid.*, 1969, p. 3615.

(2) J. E. Dubois et M. Boussu, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 2523; J. E. Dubois, M. Boussu et C. Lion, *Ibid.*, 1971, p. 829.

(3) J. E. Dubois, C. Lion et C. Moulineau, *Ibid.*, 1971, p. 177; J. E. Dubois et C. Lion, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1377.

(4) (*a*) A. I. Meyers et A. C. Kovelesky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 5887; (*b*) A. I. Meyers et E. M. Smith, *Ibid.*, 92, 1970, p. 1084; (*c*) A. I. Meyers, E. M. Smith et A. F. Jurjevich, *Ibid.*, 93, 1971, p. 2314.

(5) A. I. Meyers et A. C. Kovelesky, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 1783.

(6) P. Allen et J. Ginos, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 2759.

(7) A. I. Meyers et Davis L. Temple, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 6644.

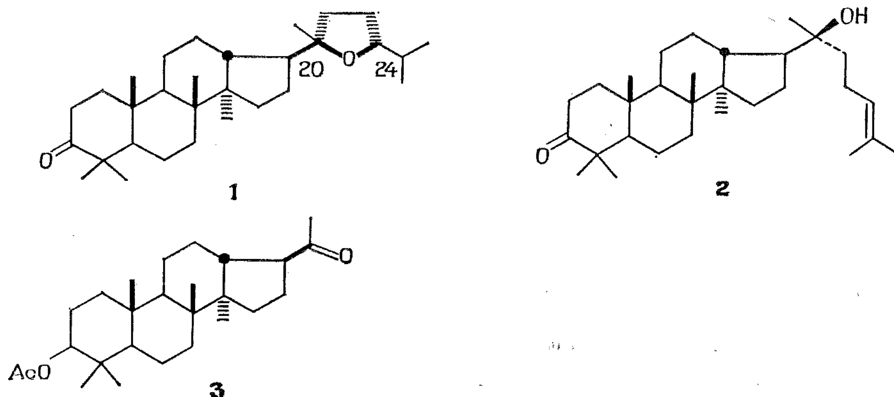
(8) Un échantillon de ce produit nous a été fourni par la Société « Procome ».

Laboratoire
de Chimie organique physique
de l'Université de Paris VII, associé
au C. N. R. S.,
1, rue Guy-de-la-Brosse,
75-Paris, 5e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et configuration de l'alnincanone.* Note (*) de MM. **Rafaël Labriola** et **Guy Ourisson**, présentée par M. Maurice Marie-Janot.

L'alnincanone **1** est synthétisée à partir du diptérocarpol **2**, ainsi que ses trois diastéréoisomères en C-20 et C-24. La comparaison des propriétés chiroptiques des quatre séries permet d'attribuer à l'alnincanone la configuration 20-S, 24-R.

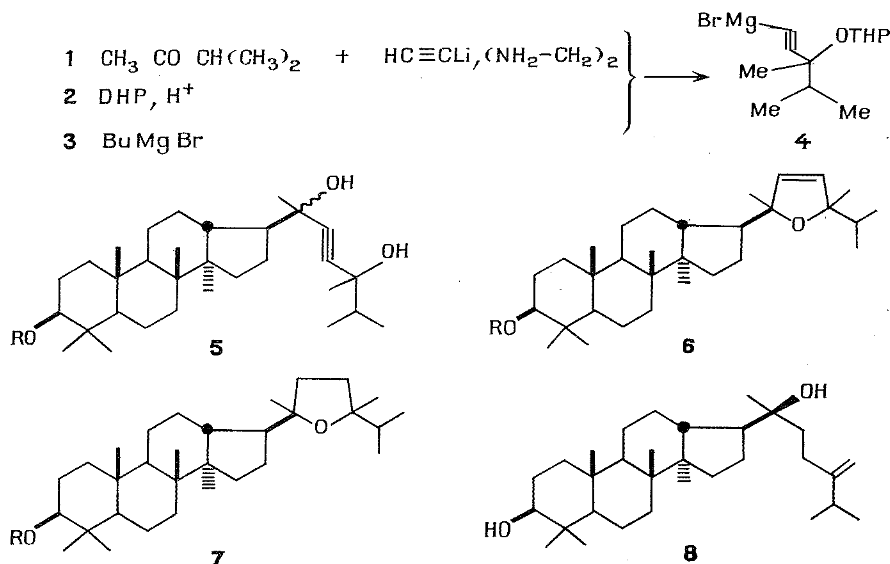
La structure **1** a été proposée, sur la base d'une étude spectrale, pour l'alnincanone, triterpène isolé de l'aulne gris, *Alnus incana* [1]. La configuration en C-20 et en C-24 restait inconnue; il nous a semblé intéressant de chercher à relever le défi que représente la démonstration de ces configurations, car aucune méthode générale n'existe pour déterminer la configuration d'alcools ou d'éthers tertiaires.



Le diptérocarpol **2** a été utilisé pour préparer la méthylcétone **3** [2], dont la réaction avec le réactif magnésien **4** fournit le mélange des quatre diols acétyléniques **5**. Une hydrogénation ménagée, suivie d'un traitement acide, donne le mélange des quatre dihydrofurannes diastéréoisomères ($\alpha + \beta + \gamma + \delta$) **6** (R = Ac). Ce mélange a donné deux fractions ($\alpha + \beta$) et ($\gamma + \delta$) par chromatographie sur silice. La chromatographie sur silice des éthers triméthylsilyliques-3 correspondants, **6** (R = $SiMe_3$) a ensuite permis de résoudre ces deux fractions, et d'obtenir les quatre déhydroalnincanols **6** (R = H), α, β, γ et δ. Par hydrogénation catalytique, sont alors obtenus les quatre alnincanols **7** (R = H), dont l'isomère δ est *identique* à l'alnincanol obtenu par réduction de l'alnincanone naturelle (F, $F_{mél}$, $[\alpha]_D$, IR, RMN, SM, CPV). Les trois autres isomères sont aisément diffé-

renciables par un ou plusieurs des critères physiques utilisés. L'alnincanone-δ, obtenue par oxydation, est identique à l'alnincanone naturelle (F, $F_{mél}$, $[\alpha]_D$, IR, CPV).

Ceci démontre que l'alnincanone est bien un produit naturel, et non un *artefact* résultant de l'action d'un milieu acide sur une chaîne latérale comparable à celle du carnaubadiol **8** ([3]).



La configuration absolue des quatre déhydroalnincanols a pu être déduite de l'analyse de leurs effets Cotton vers 200-207 nm, selon Scott et Wrixon ([4]). Les conclusions de cette étude sont en accord avec une analyse,

Tableau I

	Configurations en C-20	C-24	Effet Cotton de **6** (R = TMS)
α	R	S	— fort
β	R	R	— faible
γ	S	R	+ fort
δ	S	S	+ faible

selon Brewster ([5]), des différences de pouvoir rotatoire entre les quatre déhydroalnincanols **6**, ou entre les quatre diesters qui en dérivent par oxydation. Ces trois méthodes, dont l'utilisation sera discutée dans le Mémoire définitif, donnent des résultats convergents, et définissent la

configuration de l'alnincanone comme 20-S [comme le diptérocarpol [6], l'ocotillol-II [7], le triterpène C de *Betula platyphylla* [8], le bétulafoliène triol [9], et le diacétylpyxinol [10]], et 24-R.

Ce travail a bénéficié de l'attribution à R. L. d'une bourse du Consejo Nacional de Investigaciones Cientificas y Técnicas de la République Argentine. Nous devons à Mme L. G. Matyukhina l'échantillon d'alnincanone, et au Professeur A. I. Scott les courbes de dichroïsme circulaire des déhydroalnincanols.

TABLEAU II

	Alnincanols **7** (R = H)		**7** (R = Ac)	
	F (°C)	[α]D (°)	F (°C)	[α]D (°)
α	202	+30	181	+69
β	174	+16	200	+60
γ	218	+18	210	+ 9,5
δ	232	+26	227	+21,5

(*) Séance du 20 décembre 1971.

(1) A. A. Ryabinin, L. G. Matyukhina et T. V. Domareva, *Zh. Obshch. Khim.*, 32, 1962, p. 2056; A. A. Ryabinin, L. G. Matyukhina, I. A. Saltikova, F. Patil et G. Ourisson, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 1089.

(2) J. S. Mills, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 2196; P. Crabbé, G. Ourisson et T. Takahashi, *Tetrahedron*, 3, 1958, p. 279.

(3) C. S. Barnes, M. N. Galbraith, E. Ritchie et W. C. Taylor, *Austr. J. Chem.*, 18, 1965, p. 1411.

(4) A. I. Scott et A. D. Wrixon, *Tetrahedron*, 26, 1970, p. 3695.

(5) J. H. Brewster, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 5475, 5483 et 5493; *Tetrahedron*, 13, 1961, p. 106.

(6) J. F. Biellmann, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3459.

(7) E. W. Warnhoff et C. M. M. Halls, *Canad. J. Chem.*, 43, 1965, p. 3311.

(8) M. Nagai, N. Tanaka, S. Ichikawa et O. Tanaka, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 4239.

(9) F. Fischer et N. Seiler, *Ann. Chem.*, 644, 1961, p. 146.

(10) I. Yosioka, H. Yamauchi et J. Kitagawa, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 4241.

Laboratoire de Chimie organique
des Substances naturelles,
associé au C. N. R. S.,
Institut de Chimie,
Université Louis-Pasteur,
1, *rue Blaise-Pascal,*
67-*Strasbourg, Bas-Rhin.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Adsorption en multicouche de mélanges liquides binaires sur un gel de silice.* Note (*) de M. Louis Robert, présentée par M. Georges Champetier.

On a mis en évidence expérimentalement la formation d'une phase adsorbée, formée de plusieurs couches de molécules, dans le cas de l'adsorption de mélanges acide acétique-cyclohexane et acétone-cyclohexane, sur un gel de silice macroporeux. Dans ces mélanges à forte déviation positive et où le composé polaire est adsorbé très sélectivement, on assiste à une sorte de démixion du mélange à l'interface solide-liquide.

Dans l'adsorption sur un solide à partir d'un mélange liquide binaire A + B, l'hypothèse généralement admise est que l'adsorption de A et de B est limitée à un film unimoléculaire mixte [*voir* en particulier l'étude de Cornford, Kipling et Wright (1)].

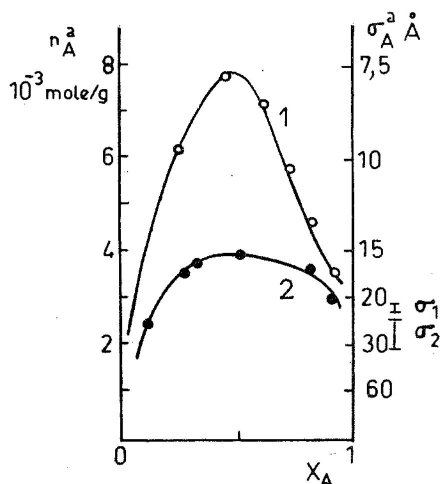
Une adsorption en monocouche peut toujours être interprétée en termes d'adsorption en multicouche. C'est ainsi que Toth a admis l'hypothèse d'une adsorption en multicouche, équivalente à une adsorption en monocouche, afin de lever certaines contradictions thermodynamiques (2). Day et Parfitt (3) ont été amenés à proposer que dans l'adsorption sur de l'oxyde de titane de mélanges de *n*-octanol avec des hydrocarbures, ces derniers formeraient une adsorption en multicouche à côté des molécules d'alcool adsorbées en monocouche avec l'axe de leur chaîne perpendiculaire à la surface du solide. Ash, Everett et Findenegg (4) ont proposé une théorie de l'adsorption des solutions de monomère + *r*-mère basée sur la formation de multicouches.

Du point de vue expérimental, si Hansen et Hansen (5) ont montré que l'on observait une adsorption en multicouche pour des systèmes de liquides non entièrement miscibles, il n'a par contre pas encore été mis en évidence, à notre connaissance, une adsorption en multicouche à partir de mélanges de deux liquides entièrement miscibles. Au cours de nos travaux, nous avons trouvé que pour des mélanges binaires présentant de fortes déviations positives par rapport à la loi de Raoult, on pouvait mettre nettement en évidence une adsorption en multicouche lors de leur adsorption sur un gel de silice macroporeux.

Nous avons étudié par la méthode d'analyse frontale déjà signalée (6), sur un gel de silice macroporeux de 370 m²/g, les mélanges acide acétique-cyclohexane et acétone-cyclohexane. Les valeurs de n_A^a (moles.g^{-1}),

quantité adsorbée en excès, sont indiquées dans la figure. On a aussi porté en ordonnée l'aire d'occupation superficielle par molécule adsorbée en excès, soit $\sigma_A^a = n_A^a/N\,a^0$, où a^0 est la surface spécifique du gel de silice. Dans une adsorption en monocouche, on a toujours $n_A^a \leqq (n_A^s)^0$, $(n_A^s)^0$ étant le nombre de moles de A adsorbées seul en monocouche, c'est-à-dire que $\sigma_A^a \leqq \sigma_A$, σ_A étant l'aire d'encombrement superficiel de A sur le gel de silice.

On voit d'après la figure que, pour l'acide acétique, σ_A^a diminue jusqu'à 8 Å², alors que l'aire d'encombrement superficiel de l'acide acé-



1 : acide acétique-cyclohexane; 2 : acétone-cyclohexane;
σ_1 : acide acétique; σ_2 : acétone.

tique est de l'ordre de 22 Å². Ainsi, pour des fractions molaires en acide acétique supérieures à 0,05, la phase adsorbée contient plus d'une couche de molécules d'acide. Pour le maximum de n_A^a, on a l'équivalent de trois couches de molécules d'acide acétique dans la phase adsorbée.

Dans le cas de l'acétone, σ_A^a diminue jusqu'à 15 Å², valeur nettement inférieure à l'aire d'encombrement superficiel de la molécule d'acétone, pour laquelle, selon les diverses orientations que l'on peut donner à la molécule adsorbée, on trouve σ_A compris entre 25 et 32 Å². On a donc formation d'une phase adsorbée contenant plus d'une couche de molécules d'acétone.

Nous avons trouvé ce même phénomène pour d'autres mélanges, tels que pyridine-cyclohexane et nitrobenzène-cyclohexane.

Ainsi donc, pour de tels mélanges à déviation positive, pour lesquels l'écart à l'idéalité est grand (la température critique de dissolution du mélange acide acétique-cyclohexane est de + 6°C) et pour lesquels

$\Delta\gamma_i^0 = \gamma_{i(A)}^0 - \gamma_{i(B)}^0$, différence des énergies libres d'immersion [7], est grand pour le gel de silice ($\Delta\gamma_i^0$ est environ quatre fois plus grand pour le couple méthanol-cyclohexane que pour le couple benzène-cyclohexane sur le gel de silice), l'hypothèse de l'adsorption en couche unimoléculaire n'est plus valable. On peut expliquer qualitativement la formation d'une phase adsorbée aussi importante en composé A par le fait que la forte sélectivité d'adsorption de A entraîne une sorte de démixion du mélange à l'interface solide-liquide, que l'on pourrait appeler « démixion interfaciale ». On peut penser, en effet, que, pour ces valeurs très élevées de n_A^a, le cyclohexane est totalement exclu de la phase adsorbée, tout au moins totalement exclu de la première couche de molécules au contact avec la surface du gel de silice.

Dans le cas d'un solide vis-à-vis duquel $\Delta\gamma_i^0$ serait petit (cas des noirs de carbone graphitisés, par exemple), il n'est plus certain que ce phénomène de démixion interfaciale se produise. On pourrait alors assister seulement à une transformation de l'isotherme d'adsorption apparente, donnée par $\delta X_A = n_A^a (1 - X_A)$, de la forme en U à la forme en S, l'adsorption restant confinée à une monocouche.

(*) Séance du 3 janvier 1972.

(1) P. V. Cornford, J. J. Kipling et E. H. M. Wright, *Trans. Faraday Soc.*, 58, 1962, p. 74.
(2) J. Toth, *Acta Chimica Acad. Sci. Hungariæ*, 63, 1970, p. 67 et 179.
(3) R. E. Day et G. D. Parfitt, *J. Phys. Chem.*, 71, 1967, p. 3073.
(4) S. G. Ash, D. H. Everett et G. H. Fidenegg, *Trans. Faraday Soc.*, 66, 1970, p. 708.
(5) R. S. Hansen et R. D. Hansen, *J. Phys. Chem.*, 59, 1955, p. 496.
(6) L. Robert et Z. Kaissaissia, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1681.
(7) L. Robert, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1057.

Faculté des Sciences,
Département de Chimie,
2, rue Didouche-Mourad,
Alger, Algérie.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence des sels d'ammonium quaternaires sur la « structure » de l'eau.* Note (*) de M. **Michel Lucas** et Mme **Marie-Madeleine Marciacq-Rousselot**, présentée par M. Gaston Charlot.

L'influence de différents sels d'ammonium quaternaires sur la « structure » de l'eau a été étudié à différentes températures par résonance magnétique nucléaire du proton de l'eau. Il semble que les cations de ces sels aient pour effet de déstructurer l'eau aux températures supérieures à 25°.

A 25° la dissolution dans l'eau de molécules de gaz rares ou d'hydrocarbures s'accompagne d'une diminution d'entropie beaucoup plus importante que dans un autre solvant ([1]). Ce fait a conduit Frank et Evans à émettre l'hypothèse de la constitution d'une sorte de cage autour de ces solutés. Les molécules d'eau formant cette cage seraient plus fortement associées les unes aux autres par liaison hydrogène que les molécules qui ne participent pas à de tels édifices ([2]). Un caractère « structurant » vis-à-vis de l'eau serait donc attribué à ces solutés.

Cette interprétation peut être discutée. En effet la diminution d'entropie est aussi élevée quand on dissout à température ambiante de la vapeur d'eau ou d'autres gaz tels que l'hélium ou l'hydrogène dans l'eau ([3]). Or dans le premier cas il ne peut y avoir aucune augmentation de structure. Nemethy et Scheraga ont essayé de justifier théoriquement le concept de la structuration de l'eau par des solutés non polaires ([4]), mais leur modèle ne paraît pas compatible avec les résultats des expériences de diffraction des rayons X par l'eau liquide ([5]).

Cependant ce concept est toujours admis par de nombreux auteurs qui ont essayé de mettre en évidence la structuration de l'eau par des composés organiques en solution. Parmi ceux-ci, les halogénures d'ammonium quaternaires ont été particulièrement étudiés.

Avant de présenter nos résultats expérimentaux, nous discuterons brièvement quelques-uns parmi les plus importants publiés dans la littérature.

Frank et Wen ont déterminé la capacité calorifique molaire apparente du bromure de tétrabutylammonium dans l'eau à 25°, et ont interprété la valeur élevée qu'ils ont trouvée comme une indication de la structuration de l'eau par ce sel. Malheureusement d'autres sels considérés comme déstructurants ([6]), tels que le chlorure de tétraphénylarsonium, ont également dans l'eau une capacité calorifique molaire du même ordre de grandeur ([7]).

La comparaison de l'augmentation de la viscosité des solutions aqueuses et méthanoliques de bromure de tétrabutylammonium avec la concentration

en sel a également été considérée comme une présomption de la structuration de l'eau par ce sel ([8]). En effet cette augmentation est moins importante dans le cas où le solvant est le méthanol, sa structure ne permettant pas la formation de cages. Cependant on peut faire l'hypothèse que la configuration particulière des cations alkylammonium a pour effet d'augmenter considérablement la viscosité des solutions aqueuses par suite de l'existence de la structure tridimensionnelle de l'eau, sans que l'on puisse en déduire la moindre indication quand à la modification de la force des liaisons hydrogène. De même cette forme particulière des cations a été invoquée pour justifier la valeur de la viscosité de sels fondus tels que le thiocyanate de tétrapentylammonium, beaucoup plus élevée que celle de l'eau à même température ([9]). Dans le cas où la nature du solvant ne permet pas l'établissement d'une structure tridimensionnelle, l'effet sur la viscosité de l'addition de sels d'ammonium quaternaires peut être très différent.

Les conclusions tirées des mesures des temps de corrélation des molécules d'eau dans les solutions aqueuses de ces sels, déduites des mesures de temps de relaxation par résonance magnétique nucléaire ([10]), peuvent être partiellement l'objet de critiques de même nature. En effet Abragam fait remarquer que l'on mesure ainsi une grandeur qui dépend à la fois des mouvements de rotation et de translation des molécules d'eau, chaque type de mouvement contribuant pour une part approximativement égale à l'effet mesuré. Or la viscosité des solutions et le mouvement de translation des molécules sont des grandeurs liées ([11]).

Pour notre part nous avons essayé de déterminer l'influence sur la structure de l'eau des sels d'ammonium quaternaires en mesurant le déplacement chimique du proton de l'eau dans des solutions aqueuses de fluorures, chlorures et bromures de tétraméthyl, propyl et butylammonium selon la température et la concentration en sel. Les résultats expérimentaux détaillés sont donnés par ailleurs ([12]).

L'addition des fluorures à l'eau provoque dans tous les cas un déplacement de la raie caractéristique du proton vers les champs faibles. Ceci est interprété comme une indication du renforcement des liaisons hydrogène dans les solutions. Ce résultat a été confirmé partiellement par d'autres auteurs qui ont mesuré la diffraction des rayons X par des solutions aqueuses de fluorure de tétrabutylammonium ([13]). L'addition des bromures provoque dans tous les cas un déplacement de la raie caractéristique de l'eau vers les champs forts, correspondant cette fois à un affaiblissement des liaisons hydrogène. La nature du cation joue cependant un rôle important. Aux alentours de 0°, le déplacement relatif vers les champs faibles de la raie du proton augmente avec la taille du cation quel que soit l'anion. Aux températures supérieures à 25° environ, on observe l'effet inverse. Des résultats partiels analogues ont été obtenus par d'autres auteurs ([14]).

On peut suggérer l'interprétation suivante : l'anion bromure provoquerait une diminution de la structure de l'eau et l'anion fluorure l'effet inverse. L'effet des cations dépendrait de la température : plus le cation serait gros plus il provoquerait un renforcement des liaisons hydrogène de l'eau à basse température et un affaiblissement à haute température. Cette interprétation est en accord avec la variation des coefficients d'activité des différents sels dans l'eau suivant la température et la concentration des solutions si l'on admet qu'un renforcement de la structure a pour corollaire une diminution de l'activité de l'eau. Par ailleurs Eley (1) a montré que la variation de l'énergie interne correspondant à la dissolution dans l'eau de molécules gazeuses, non polaires et non polarisables, est proportionnelle au coefficient de dilatation cubique du solvant et au volume molaire du soluté. Aux températures inférieures à 4°, la variation d'énergie interne peut être interprétée comme correspondant à un renforcement des liaisons hydrogène, le soluté étant alors d'autant plus structurant qu'il est plus gros; aux températures supérieures à 4° ce serait l'inverse.

(*) Séance du 10 janvier 1972.

(1) D. D. Eley, *Trans. Faraday Soc.*, 35, 1939, p. 1281.
(2) H. S. Frank et M. W. Evans, *J. Chem. Phys.*, 13, 1945, p. 507.
(3) M. Lucas, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 2902.
(4) G. Nemethy et H. A. Scheraga, *J. Phys. Chem.*, 66, 1962, p. 1773.
(5) A. H. Narten et H. A. Lévy, *Science*, 165, 1969, p. 447.
(6) F. J. Millero, *J. Chem. Eng. Data*, 16, 1971, p. 229.
(7) T. S. Sarma et J. C. Ahluwalia, *J. Phys. Chem.*, 74, 1970, p. 3547.
(8) D. F. Evans, G. Cunningham et R. L. Kay, *J. Phys. Chem.*, 70, 1966, p. 2974
(9) G. J. Janz, R. D. Reeves et A. T. Ward, *Nature*, 204, 1964, p. 1188.
(10) H. G. Hertz et M. D. Zeidler, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, 68, 1964, p. 821.
(11) A. Abragam, *Les principes du magnétisme nucléaire*, P. U. F., 1962, p. 325.
(12) M.-M. Marciacq-Rousselot et M. Lucas, *J. Phys. Chem.* (à paraître).
(13) A. H. Narten et S. Lindenbaum, *J. Chem. Phys.*, 51, 1969, p. 1108.
(14) J. Davies, S. Ormondroyd et M. C. R. Symons, *Chem. Comm.*, 1970, p. 1426.

Département de Génie radioactif,
B. P. n° 6,
92-*Fontenay-aux-Roses,*
Hauts-de-Seine
et
Laboratoire
de Physique expérimentale moléculaire,
Faculté des Sciences,
9, *quai Saint-Bernard,*
Tour 22,
75-*Paris,* 5e.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence des ions* Na^+ *sur le domaine de réduction du sulfolane et du carbonate de propylène.* Note (*) de Mme **Bärbel Gosse**, transmise par M. Louis Néel.

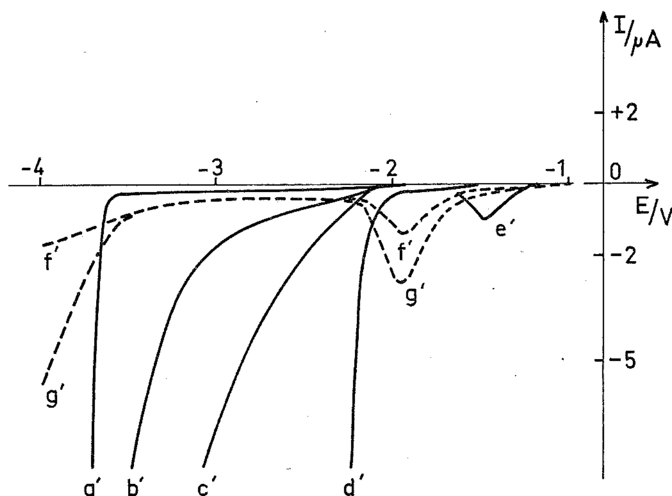
Une faible quantité d'ions Na^+ modifie notablement les courbes voltampérométriques en réduction tracées dans des solutions de sulfolane ou de carbonate de propylène. Il apparaît des vagues dont la position et l'importance varient avec la concentration en eau du milieu. Ceci peut donner lieu à des interprétations erronées de la réduction électrochimique de l'eau dans le cas d'une déshydratation préalable de la solution électrolytique par tamis moléculaire.

Nous avons constaté que la présence d'une faible quantité d'ions Na^+ dans une solution électrolytique d'un solvant organique pouvait modifier profondément un certain nombre de résultats obtenus au cours d'études électrochimiques en réduction dans les solvants organiques. Ce fait est particulièrement important car la déshydratation poussée d'une solution électrolytique s'effectue souvent par passage de la solution sur des colonnes de tamis moléculaire « Linde ». Au contact du tamis moléculaire, on observe un échange entre le cation de l'électrolyte indifférent et l'ion Na^+ du tamis moléculaire. Lors d'une étude électrochimique du comportement de l'eau et de l'oxygène dissous dans des solutions électrolytiques de sulfolane et de carbonate de propylène, nous avons été amené à élucider un certain nombre de résultats peu reproductibles et attribués auparavant au comportement électrochimique de l'eau dans ces solvants.

Comme pour un grand nombre de solvants organiques [(1), (2)] le domaine cathodique du carbonate de propylène (3) et du sulfolane (4) en présence de perchlorate de lithium est relativement important. Dans tous ces solvants, le domaine se trouve limité par la réduction de l'ion lithium. Dans le nitrométhane (2) et le diméthylsulfoxyde (1) hydratés la courbe voltampérométrique de réduction limitant le domaine cathodique se déforme jusqu'à disparaître complètement lorsque la teneur en eau du milieu croît. Ce phénomène a été attribué à la formation d'une couche plus ou moins résistante d'hydroxyde de lithium sur l'électrode. Contrairement à ce qui avait été décrit précédemment dans la littérature [(3), (4)] nous avons retrouvé ce même phénomène aussi bien en ce qui concerne le carbonate de propylène que le sulfolane (courbes g' et f'). Dans le carbonate de propylène 10^{-1} M $LiClO_4$ il a été observé un pic de réduction situé à + 1,4 V par rapport à l'électrode de référence Li/Li^+ 10^{-1} M dans le carbonate de propylène et dont la hauteur augmente avec la concentration en eau du milieu. Dey (5) et Burrows et coll. (6) ont montré que ce pic correspondait à une réduction électrochimique de l'eau suivie du dépôt sur l'électrode d'une couche d'hydroxyde de lithium. Nous avons retrouvé dans le sulfolane 10^{-1} M $LiClO_4$ un pic identique situé à — 1,9 V

par rapport à l'électrode de référence Ag/Ag^+ 10^{-2} M dans le sulfolane (courbes g' et f'). Nous avons pu montrer que ce pic correspondait également à une réduction électrochimique de l'eau suivie d'un dépôt de LiOH bloquant une partie de la surface de l'électrode [7].

En présence d'ions Na^+, la limite du domaine cathodique du sulfolane et du carbonate de propylène contenant du perchlorate de lithium comme électrolyte support reste inchangée si la solution est anhydre, c'est-à-dire



Domaine d'électroactivité du sulfolane 10^{-1} M $LiClO_4$ sur électrode tournante à disque de platine poli et par rapport à l'électrode de référence $Ag/AgClO_4$ 10^{-2} M dans le sulfolane (vitesse de balayage des potentiels : 250 mV/mn).

1 : en présence d'ions Na^+ et pour des concentrations en eau de :
courbe a' : 5.10^{-3} M,
» b' : 4.10^{-2} M,
» c' : $1,5.10^{-2}$ M,
» d' : 2.10^{-2} M,
» e' : 2.10^{-2} M solution oxygénée;

2 : en absence d'ions Na^+ et pour des concentrations en eau de :
courbe g' : 10^{-1} M,
» f' : 2.10^{-1} M.

comportant moins de 5.10^{-3} M de H_2O. Seul le pic de réduction de l'eau n'existe plus et le courant résiduel est légèrement plus faible. Par contre, lorsque la concentration en eau croît, nous voyons apparaître des courbes voltampérométriques de réduction. Elles sont situées à environ 3 V aussi bien dans le sulfolane par rapport à l'électrode de référence Ag/Ag^+ 10^{-2} M dans le sulfolane que dans le carbonate de propylène par rapport à l'électrode Ag/Ag^+ 10^{-2} M dans le carbonate de propylène. La hauteur de ces courbes varie avec la teneur en eau du milieu (courbes b' et c' dans le sulfolane 10^{-1} M $LiClO_4$ en présence d'ions Na^+). Desbarres et coll. [4], qui ont étudié la réduction de l'eau dans du sulfolane 10^{-1} M $LiClO_4$ et

déshydraté sur tamis moléculaire « Linde » 3 Å ont observé des courbes identiques qu'ils ont attribuées à la réduction de l'eau. Nous supposons que le sulfolane étudié contenait également des traces de Na^+ (à concentration en eau égale, l'importance des courbes semblent être fonction de la concentration en ions Na^+). Pour une concentration en eau supérieure à 2.10^{-2} M nous observons une avancée du domaine d'électroactivité de 1,6 V environ. Cette influence d'une faible quantité d'ions Na^+ sur le domaine cathodique d'un solvant hydraté a déjà été signalé par Billon dans l'acétonitrile [8]. Tout se passe comme si la présence d'ions Na^+ empêche la formation d'une couche d'hydroxyde de lithium sur l'électrode et facilite ainsi la réduction électrochimique de l'eau.

L'influence de l'eau dans une solution de Et_4NClO_4 10^{-1} M dans le carbonate de propylène et le sulfolane se traduit par une avancée de la barrière cathodique. En présence d'ions Na^+, on observe une courbe voltampérométrique de réduction dont la position varie avec la teneur en eau du milieu. L'importance de cette courbe est très sensible aux traces d'oxygène pouvant subsister dans le milieu. Là encore, Desbarres et coll. [4] en étudiant l'influence de l'eau dans le sulfolane à 10^{-1} M Et_4NClO_4 ont enregistré des courbes voltampérométriques de réduction identiques à celles que nous avons obtenues sur des solutions contenant à la fois des ions Na^+, de l'eau et de l'oxygène.

Les méthodes de purification que nous avons utilisées pour le sulfolane et le carbonate de propylène seront décrites ultérieurement. La déshydratation de nos solutions électrolytiques a été effectuée soit par passage rapide du solvant sur une colonne de tamis moléculaire « Linde » 4 Å, soit par stockage sur une colonne de « Dow Dessicant » 812. Ces méthodes introduisent malgré tout des traces de Na^+ (K^+ dans le cas du « Dow Dessicant » 812) dont l'influence se manifeste encore aux très fortes concentrations en eau.

(*) Séance du 3 janvier 1971.

(1) J. Courtot-Coupez et M. Le Demezet, *Bull. Soc. Chim., Fr.* 1967, p. 4744.
(2) G. Cauquis et D. Serve, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 302.
(3) J. Courtot-Coupez et M. L'Her, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1631.
(4) J. Desbarres, P. Pichet et R. L. Benoit, *Electrochem. Acta*, 13, 1968, p. 1899.
(5) A. N. Dey, *J. Electrochem. Soc.*, 114, 1967, p. 823.
(6) B. Burrows et S. Kirkland, *J. Electrochem. Soc.*, 115, 1968, p. 1164.
(7) B. Gosse, Publication en cours.
(8) J. P. Billon, *J. Electroanal Chem.*, 1, 1959, p. 486.

Laboratoire d'Électrostatique,
rue des Martyrs,
Cedex 166,
38-*Grenoble-Gare, Isère.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Déplacements chimiques du* ^{13}C *en résonance magnétique nucléaire dans la série des cyclopropylidène cycloalcanes.* Note (*) de MM. **Roger Garnier**, **Émile-Jean Vincent** et **Marcel Bertrand**, transmise par M. Max Mousseron.

A partir d'échantillons non enrichis, nous avons mesurés les paramètres δ et J de résonance magnétique nucléaire de l'isotope ^{13}C engagé dans la série des cyclopropylidène cycloalcanes. Les mesures ont été réalisées en utilisant un champ principal de 23 490 Gs, ce qui implique une fréquence d'observation de 25,14 MHz.

Les déplacements chimiques ont été obtenus en utilisant comme référence le signal de résonance du ^{13}C d'un échantillon de CS_2 enrichi à environ 60 % placé dans un capillaire intérieur et coaxial de 8 mm (D. E.) contenant le produit. Ils sont exprimés en millioniémes du champ appliqué (l'erreur maximale est de $0{,}12 . 10^{-6}$) et ont été mesurés sur les spectres non découplés.

Les composés étudiés sont des liquides, ils ont été examinés à l'état pur, dégazés par un courant d'azote « S ». Toutes les raies de résonance ont été attribuées, les déplacements chimiques et les constantes de couplage J ^{13}C—H mesurées (tableau I).

Le tableau I fait apparaître clairement deux types distincts d'atomes de carbone, les carbones 1 et 1′ d'une part, hybridés en sp^2 qui résonnent à champ faible (84 et $65 . 10^{-6}$ par rapport à CS_2) et les carbones 2, 2′, 3′ et 4′, d'hybridation variable selon le cycle dans lequel ils sont inclus, dont les déplacements chimiques s'étendent sur une plage comprise entre 192 et $158 . 10^{-6}$.

Pour analyser progressivement les phénomènes qui conduisent aux différences de déplacement chimique des carbones 1 et 1′ nous nous sommes reportés à deux composés plus simples (tableau II) étudiés par Savitsky (1).

En comparant à l'éthylène (2) ($\delta \simeq 65 . 10^{-6}/CS_2$) nous voyons que la formation d'un cycle cyclobutanique (ou cyclohexanique) sur le carbone 1′ de l'éthylène déplace les carbones 1′ et 1 d'environ $20 . 10^{-6}$, le premier à champ faible, le second à champ fort. Dans le cyclopropylidène cyclobutane (ou cyclohexane) le carbone 1′ retrouve un déplacement chimique identique à celui de l'éthylène. Les effets indirects à travers la double liaison sont donc semblables quel que soit le cycle ajouté et la différence entre les déplacements chimiques des carbones 1 et 1′ ne devrait provenir que de la nature des cycles dans lesquels ils sont inclus. Pour le cyclopropylidène cyclobutane on constate une différence de déplacement

TABLEAU I

		Carbone					
		1	1′	2	2′	3′	4′
	δ ($10^{-6}/CS_2$)...	83,5	65,1	191,7	162,3	175,8	–
	J ^{13}C—H (Hz).	–	–	161	134	134	–
	δ	83,4	62,2	191,3	161,2	166,4	–
	J	–	–	161	130	130	–
	δ	81,1	65,2	191,7	159,8	165,3	$166,2_5$
	J	–	–	161	122	122	122
	δ	$78,5_5$	63,9	191,8	158,9	163,9	165,2
	J	–	–	161	121	121	121

chimique entre ces carbones de $18,5.10^{-6}$ alors que l'on pourrait s'attendre à retrouver un écart semblable à celui existant entre les déplacements chimiques des carbones du cyclopropane et du cyclobutane (26.10^{-6}).

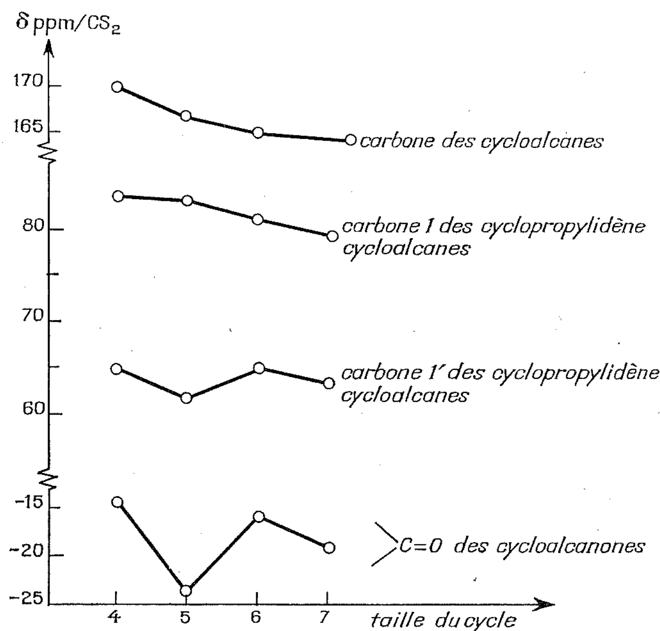
TABLEAU II

	Déplacements chimiques par rapport à CS_2	
	Carbone 1′	Carbone 1
$C = CH_2$	43,5	88,7
$C = CH_2$	43	86,5

Burle et Lauterbur (3) ont expliqué les déplacements chimiques élevés des carbones et des hydrogènes du cyclopropane en reprenant le modèle de Patel (4) faisant intervenir un courant de cycle. On peut donc penser que sous l'effet du champ magnétique appliqué un courant élec-

tronique prend naissance sur le cycle cyclopropanique de ces composés mais que ce dernier est déformé au niveau du carbone 1 par le nuage électronique π de la double liaison.

Dans la discussion précédente nous avons volontairement négligé les différences de déplacement chimique existant entre les carbones 1 (ou 1') pour les quatre composés de la série. Les résultats sont schématisés dans



Déplacements chimiques des noyaux de ^{13}C en fonction de la taille du cycle.

la figure et comparés à l'évolution des déplacements chimiques des cycloalcanes (3) et du carbone cétonique des cycloalcanones (5) en fonction de la taille des cycles.

Les déplacements chimiques des carbones 2 et 2' sont inférieurs de 5 à 6.10^{-6} à ceux observés sur les cycloalcanes correspondants, cet abaissement peut être expliqué par leur position à l'intérieur du cône d'anisotropie paramagnétique de la double liaison servant de lien aux deux cycles, le déplacement chimique élevé du carbone 3' du cyclopropylidène cyclobutane semble montrer que ce carbone est en dehors de ce cône donc à l'extérieur du plan formé par tous les autres carbones.

Les déplacements chimiques des carbones 3' dans le cyclopropylidène cyclopentane et des carbones 3' et 4', dans le cyclopropylidène cyclohexane et le cyclopropylidène cycloheptane sont voisins de ceux observés pour les cycloalcanes correspondants, les légères variations pouvant être

attribuées à des conformations différentes du fait de la coplanéité des carbones 1, 1′, 2 et 2′.

Les constantes de couplages J $^{13}C-H$ mesurées sur les carbones des cycles sont du même ordre que celles observées sur les cycloalcanes correspondants [3]. Le pourcentage de caractère *s*, ρ, déterminé par la relation [6] : J $^{13}C-H = 500\,\rho$, n'est donc pas modifié par la double liaison servant de lien entre les deux cycles et les carbones 2, 2′, 3′ et 4′ de ces composés devraient posséder les mêmes propriétés « éthyléniques » que les carbones des cycloalcanes correspondants.

(*) Séance du 20 décembre 1971.

(1) G. B. Savitsky et K. Namikawa, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 1956.
(2) R. A. Friedel et H. L. Retcofsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 1300.
(3) J. J. Burke et P. C. Lauterbur, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 1870.
(4) D. J. Patel, M. E. H. Howden et J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 3218.
(5) J. B. Stothers et P. C. Lauterbur, *Canad. J. Chem.*, 42, 1964, p. 1563.
(6) N. Muller et D. E. Prichard, *J. Chem. Phys.*, 31, 1959, p. 768.

R. G. et É.-J. V. :
Laboratoire associé au C. N. R. S. n° 126;
M. B. :
Laboratoire associé au C. N. R. S. n° 109;
Université de Provence,
U. E. R. de Chimie,
place Victor-Hugo,
13-Marseille, 2e.,
Bouches-du-Rhône.

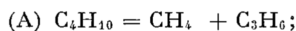
CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Influence complexe de* H_2S *sur la pyrolyse homogène du butane normal.* Note (*) de MM. **Jean-François Large, René Martin** et **Michel Niclause**, présentée par M. Maurice Letort.

Vers 500°C, H_2S *accélère* les réactions thermiques de décomposition du butane en $CH_4 + C_3H_6$ et en $C_2H_6 + C_2H_4$ (comme la pyrolyse du néopentane en $CH_4 + i\text{-}C_4H_8$).

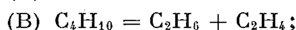
Au contraire, H_2S *inhibe* la décomposition thermique du butane en $H_2 + 2\,C_2H_4$ (de même que la pyrolyse de l'éthane en $H_2 + C_2H_4$).

Une interprétation de cette influence *complexe* de H_2S est donnée, sur la base d'un mécanisme d'accélération ou d'inhibition proposé au laboratoire en 1966.

Vers 500°C, le butane pur se décompose thermiquement suivant *trois* stœchiométries *primaires* principales [(1), (2)] :



$$\text{(A)}\quad C_4H_{10} = CH_4 + C_3H_6\,;$$



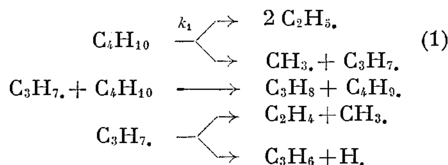
$$\text{(B)}\quad C_4H_{10} = C_2H_6 + C_2H_4\,;$$



$$\text{(C)}\quad C_4H_{10} = H_2 + 2\,C_2H_4.$$

Cette pyrolyse homogène implique essentiellement le *mécanisme radicalaire, en chaînes longues*, suivant [(1), (2)] :

Amorçage :

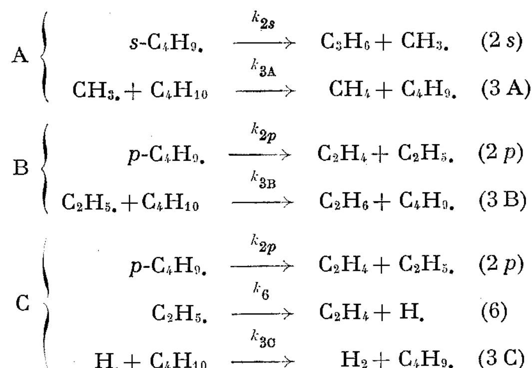


$$C_4H_{10} \xrightarrow{k_1} \begin{cases} 2\,C_2H_5. \\ CH_3. + C_3H_7. \end{cases} \quad (1)$$

$$C_3H_7. + C_4H_{10} \longrightarrow C_3H_8 + C_4H_9.$$

$$C_3H_7. \longrightarrow \begin{cases} C_2H_4 + CH_3. \\ C_3H_6 + H. \end{cases}$$

Propagation :

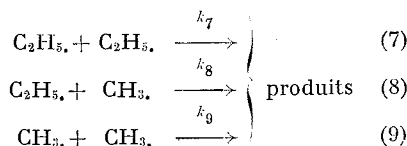


$$\text{A}\begin{cases} s\text{-}C_4H_9. \xrightarrow{k_{2s}} C_3H_6 + CH_3. & (2\,s) \\ CH_3. + C_4H_{10} \xrightarrow{k_{3A}} CH_4 + C_4H_9. & (3\,\text{A}) \end{cases}$$

$$\text{B}\begin{cases} p\text{-}C_4H_9. \xrightarrow{k_{2p}} C_2H_4 + C_2H_5. & (2\,p) \\ C_2H_5. + C_4H_{10} \xrightarrow{k_{3B}} C_2H_6 + C_4H_9. & (3\,\text{B}) \end{cases}$$

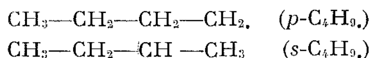
$$\text{C}\begin{cases} p\text{-}C_4H_9. \xrightarrow{k_{2p}} C_2H_4 + C_2H_5. & (2\,p) \\ C_2H_5. \xrightarrow{k_6} C_2H_4 + H. & (6) \\ H. + C_4H_{10} \xrightarrow{k_{3C}} H_2 + C_4H_9. & (3\,\text{C}) \end{cases}$$

Terminaison :



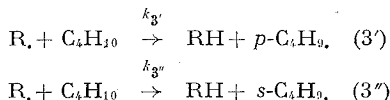
$$\left.\begin{array}{l} C_2H_5. + C_2H_5. \xrightarrow{k_7} \\ C_2H_5. + CH_3. \xrightarrow{k_8} \\ CH_3. + CH_3. \xrightarrow{k_9} \end{array}\right\}\ \text{produits} \quad \begin{array}{l}(7)\\(8)\\(9)\end{array}$$

Notons que le radical libre $C_4H_9.$ peut être sous l'une ou l'autre des deux formes suivantes :



$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2. \quad (p\text{-}C_4H_9.)$$
$$CH_3—CH_2—\dot{C}H—CH_3 \quad (s\text{-}C_4H_9.)$$

de sorte que chaque processus (3) [(3 A), (3 B) et (3 C)] représente, en fait, deux processus :



$$R. + C_4H_{10} \xrightarrow{k_{3'}} RH + p\text{-}C_4H_9. \quad (3')$$
$$R. + C_4H_{10} \xrightarrow{k_{3''}} RH + s\text{-}C_4H_9. \quad (3'')$$

Dans le cadre d'une étude générale du mécanisme d'accélération ou d'inhibition, par des corps hydrogénés, de la pyrolyse en chaînes de substances organiques, nous avons étudié, par chromatographie gazeuse, l'influence de l'*hydrogène sulfuré* sur la décomposition thermique du butane, *à faible avancement*, dans un réacteur « vide » en « pyrex » ($s/v \simeq 0{,}8\ cm^{-1}$), à 494°C et à une pression initiale de butane de 25 Torr. Les mélanges C_4H_{10}, H_2S utilisés étaient tels que

$$x = \frac{(H_2S)_0}{(C_4H_{10})_0} < 1.$$

L'expérience montre que H_2S *accélère* les réactions (A) et (B) et, au contraire, *inhibe* la réaction (C) de décomposition du butane, comme l'indique, par exemple, le tableau, où $(V_0)_{H_2S}/V_0$ représente le rapport des vitesses *initiales* de pyrolyse en présence et en l'absence de H_2S, toutes autres choses égales par ailleurs.

TABLEAU

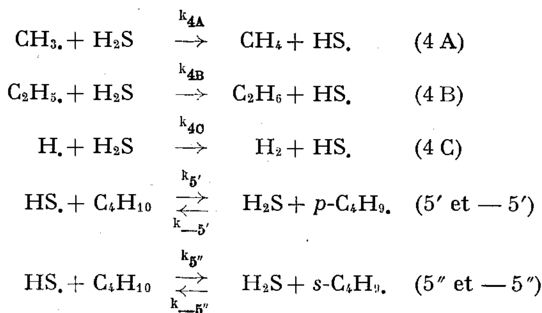
$T = 494°C$; $P_0^{C_4H_{10}} = 25$ Torrs; $\frac{(H_2S)_0}{(C_4H_{10})_0} = 0{,}2$

Réactions primaires principales de pyrolyse du butane	$\frac{(V_0)_{H_2S}}{V_0}$	Importances relatives des réactions (%) en l'absence de H_2S	Importances relatives des réactions (%) en présence de H_2S
(A) $C_4H_{10} = CH_4 + C_3H_6$	6,7	71,5	82
(B) $C_4H_{10} = C_2H_6 + C_2H_4$	5	20,5	17,5
(C) $C_4H_{10} = H_2 + 2\,C_2H_4$ . . .	0,4	8	0,5

Il en résulte que H_2S modifie les importances relatives des trois réactions (A), (B) et (C) de décomposition du butane (*cf.* tableau).

Cette influence *complexe* de H_2S peut être essentiellement interprétée ([1]) en ajoutant au mécanisme de pyrolyse du butane pur, les processus de

propagation suivants :



$$CH_3. + H_2S \xrightarrow{k_{4A}} CH_4 + HS. \quad (4\,A)$$

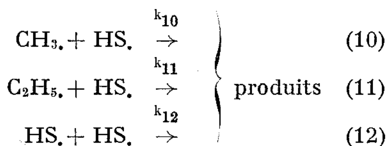
$$C_2H_5. + H_2S \xrightarrow{k_{4B}} C_2H_6 + HS. \quad (4\,B)$$

$$H. + H_2S \xrightarrow{k_{4C}} H_2 + HS. \quad (4\,C)$$

$$HS. + C_4H_{10} \underset{k_{-5'}}{\overset{k_{5'}}{\rightleftarrows}} H_2S + p\text{-}C_4H_9. \quad (5' \text{ et } -5')$$

$$HS. + C_4H_{10} \underset{k_{-5''}}{\overset{k_{5''}}{\rightleftarrows}} H_2S + s\text{-}C_4H_9. \quad (5'' \text{ et } -5'')$$

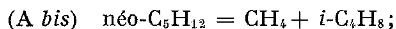
et les nouveaux processus de *terminaison*



$$\left.\begin{array}{l} CH_3. + HS. \xrightarrow{k_{10}} \\ C_2H_5. + HS. \xrightarrow{k_{11}} \\ HS. + HS. \xrightarrow{k_{12}} \end{array}\right\} \text{produits} \quad \begin{array}{l}(10)\\(11)\\(12)\end{array}$$

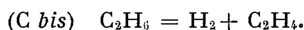
Ce schéma généralise au cas du butane (dont la décomposition implique *trois* stœchiométries primaires principales) le mécanisme « μH, YH » proposé au laboratoire ([3]) pour interpréter l'influence accélératrice ou inhibitrice de corps hydrogénés (YH) sur la pyrolyse de substances organiques (μH) à *une seule* stœchiométrie primaire principale, en particulier :

— l'effet *accélérateur* de H_2S sur la pyrolyse du *néopentane* ([4]) :



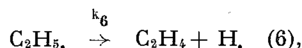
$$(A\ \textit{bis}) \quad \text{néo-}C_5H_{12} = CH_4 + i\text{-}C_4H_8;$$

— l'effet *inhibiteur* de H_2S sur la pyrolyse de l'*éthane* [([4]), ([5])] :



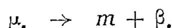
$$(C\ \textit{bis}) \quad C_2H_6 = H_2 + C_2H_4.$$

Ainsi, dans la réaction (C) de décomposition du butane et dans celle (C *bis*) de pyrolyse de l'éthane, c'est le processus :



$$C_2H_5. \xrightarrow{k_6} C_2H_4 + H. \quad (6),$$

c'est-à-dire ([6]) un processus du type :

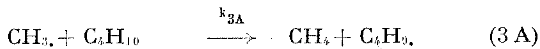


$$\mu. \rightarrow m + \beta.$$

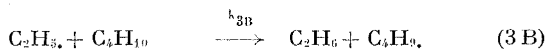
qui impose la vitesse de propagation des chaînes. Il en résulte que H_2S ne peut pas avoir d'effet accélérateur sur les réactions (C) et (C bis). H_2S peut *seulement inhiber* ces réactions, car sa présence tend à faire apparaître de nouveaux processus de *terminaison* des chaînes [([1]), ([4]), ([5])].

Au contraire, dans les réactions (A) et (B) de décomposition du butane et dans celle (A *bis*) de pyrolyse du néopentane, les processus de propa-

gation qui règlent les vitesses de ces réactions sont respectivement :



$$CH_3. + C_4H_{10} \xrightarrow{k_{3A}} CH_4 + C_4H_9. \qquad (3\,A)$$

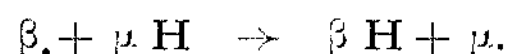


$$C_2H_5. + C_4H_{10} \xrightarrow{k_{3B}} C_2H_6 + C_4H_9. \qquad (3\,B)$$



$$CH_3. + \text{néo-}C_5H_{12} \xrightarrow{k_{3A\,bis}} CH_4 + \text{néo-}C_5H_{11}. \qquad (3\,A\ bis)$$

c'est-à-dire [6] des processus du type :



$$\beta. + \mu H \rightarrow \beta H + \mu.$$

Alors, H_2S a, *à la fois*, un effet *accélérateur* et un effet *inhibiteur* sur les réactions (A), (B) et (A *bis*). L'expérience montre que le résultat *global* de ces deux influences cinétiques *opposées* est une *accélération*; ceci implique seulement que le radical libre $HS.$ soit *plus réactif* que les radicaux libres $CH_3.$ et $C_2H_5.$ vis-à-vis du butane [1] et que le radical libre $CH_3.$ vis-à-vis du néopentane [4].

(*) Séance du 3 janvier 1972.

[1] J. F. Large, *Thèse de Doctorat ès Sciences physiques*, Nancy, 1970.

[2] J. F. Large, R. Martin et M. Niclause, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

[3] M. Niclause, R. Martin, F. Baronnet et G. Scacchi, *Rev. Inst. Franç. Pétrole*, 21, 1966, p. 1724.

[4] G. Scacchi, F. Baronnet, R. Martin et M. Niclause, *J. Chim. phys.*, 65, 1968, p. 1671.

[5] G. Scacchi, M. Dzierzynski, R. Martin et M. Niclause, *Intern. J. Chem. Kinetics*, 2, 1970, p. 115.

[6] P. Goldfinger, M. Letort et M. Niclause, *Volume Commémoratif V. Henri*, Desoer, Liège, 1947-1948, p. 283.

I. N. P. et Université I de Nancy,
Département de Chimie physique
et de Pétrolochimie,
E. R. A. n° 136 du C. N. R. S.,
1, rue Grandville, 54-Nancy,
Meurthe-et-Moselle.

CATALYSE. — *Utilisation d'un modèle pour simuler la désorption de la surface d'un oxyde métallique.* Note (*) de MM. **Yves Kodratoff** et **Jean Demarquay**, transmise par M. Marcel Prettre.

Dans un important Mémoire, J. B. Peri [1] proposait de simuler la désorption d'une surface d'un oxyde métallique à l'aide d'un ordinateur. Le principe de la méthode proposée par cet auteur est le suivant : la surface est représentée par un tableau qui est l'image d'une face cristallographique donnée, la valeur de chaque élément du tableau désigne la nature de l'élément se trouvant à cet endroit de la face cristallographique. Par exemple, la valeur 1 signifie : présence d'un groupe hydroxyle, la valeur 2 : présence en surface d'un atome métallique, la valeur 3 : présence en surface d'un atome d'oxygène du réseau. Ensuite, un système d'algorithmes les plus vraisemblables permet de décider si deux groupes OH choisis au hasard vont ou non se combiner pour donner H_2O et un oxygène du réseau (c'est-à-dire : deux valeurs 1 sont remplacées par une valeur 2 et une valeur 3 dans le tableau). En premier lieu, on fait l'hypothèse qu'il n'y a pas d'hydroxyles privilégiés et que la désorption se fait de façon aléatoire. Ensuite le premier algorithme de Peri se fonde sur l'hypothèse suivante : les premiers hydroxyles qui désorbent sont :

1° contigus;

2° tels que leur désorption ne crée pas de défaut dans le réseau, c'est-à-dire qu'ils ne laissent pas deux atomes d'oxygène ou deux atomes métalliques adjacents en surface.

Tous les calculs de la présente Note sont faits à partir de cette hypothèse seule. Dans ces conditions, Peri arrive au résultat que 67,8 pour cent des groupes OH peuvent désorber sans créer de défauts. Pour tenter de minimiser l'importance du nombre d'atomes étudiés — c'est-à-dire la dimension du tableau — Peri a proposé de réaliser les désorptions théoriques de sorte que chaque bord du tableau soit en continuité avec le bord opposé. Cependant, ce procédé pouvant être insuffisant, nous avons étudié l'influence de la dimension du tableau sur le pourcentage de groupes OH qui peuvent désorber sans créer de défauts. Quelques résultats obtenus sont donnés dans le tableau I qui montre clairement

Tableau I

Dimension de la maille	Pourcentage d'eau désorbée	Dimension de la maille	Pourcentage d'eau désorbée
26×26	67,751	150×150	70,204
50×50	70,160	200×150	69,660
76×76	69,875	400×400	69,852
100×100	70,120		

qu'il ne semble pas exister de loi autre que statistique pouvant exprimer cette influence.

Comme nous avons constaté aussi que deux suites différentes de nombres aux hasard ne conduisaient pas toujours au même pourcentage d'eau désorbée, nous avons été amenés à étudier une distribution de résultats à partir de diverses suites de nombres au hasard.

Les calculs ont été effectuées soit sur un ordinateur « I. B. M. » 360-75, soit sur un ordinateur « I. B. M. » 1130. Dans le premier cas, nous avons utilisé le programme générateur de nombres au hasard Randu fourni par la firme « I. B. M. ». Dans le second cas, des essais préliminaires nous ont montré que le programme Randu ne nous permettait pas d'obtenir des suites assez importantes de nombres au hasard. Nous avons donc écrit un programme en langage assembleur qui simule le fonctionnement de Randu pour « I. B. M. » 360 sur « I. B. M. » 1130. Nous avons vérifié que les suites sont alors exactement les mêmes sur les deux types de machines.

En nous plaçant dans le cas particulier d'une surface de 1600 éléments, nous avons répété l'opération de simulation un très grand nombre de fois et nous avons déterminé chaque fois l'écart type σ de la distribution obtenue [2]. Nous avons constaté que σ semble tendre lentement en oscillant vers sa valeur moyenne et que l'on peut s'attendre avec 95 % de chances à ce que l'erreur sur σ soit inférieure à 5 % lorsque l'on a réalisé 250 simulations de désorption. C'est pourquoi tous les résultats donnés dans ce travail correspondent à 250 essais successifs de simulation d'une désorption.

TABLEAU II

Dimension	Moyenne (%) des résultats compris ([a]) entre		σ	% désorbé compris ([b]) entre	
Calculs effectués en raccordant les bords					
20 × 20	69,778	et 70,452	2,714	64,459	et 75,771
40 × 10	70,002	70,702	2,820	64,475	76,229
30 × 30	69,896	70,335	1,768	66,431	73,800
90 × 10	69,920	70,336	1,676	66,635	73,621
40 × 40	70,030	70,357	1,322	67,439	72,948
160 × 10	69,996	70,366	1,494	67,068	73,294
50 × 50	69,974	70,236	1,057	67,902	72,308
250 × 10	70,006	70,257	1,009	68,028	72,235
60 × 60	69,968	70,187	0,881	68,241	71,914
360 × 10	70,022	70,243	0,892	68,274	71,991
Calculs effectués sans raccorder les bords					
20 × 20	69,780	70,452	2,714	64,461	75,771
30 × 30	69,896	70,335	1,768	66,431	73,800
40 × 40	70,030	70,357	1,322	67,439	72,948
50 × 50	69,940	70,207	1,074	67,835	72,312
60 × 60	69,968	70,187	0,881	68,241	71,914

([a]) Donne l'erreur sur la *moyenne* des résultats avec 95 % de chances.

([b]) Donne l'erreur sur *une* mesure avec 90 % de chances.

Ce résultat préliminaire étant obtenu, nous avons appliqué cette méthode à l'étude de l'influence de la taille du tableau utilisé, de sa forme et des bords du tableau. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau II.

Ils montrent que la valeur moyenne du pourcentage d'hydroxyles désorbés est peu sensible à la taille du tableau utilisé mais que l'écart type de la distribution, au contraire, y est très sensible. Autrement dit, en augmentant la taille du tableau on ne change pas le résultat lui-même mais on augmente seulement la probabilité de trouver le bon résultat. Ainsi, il est illusoire d'espérer améliorer la méthode proposée par Peri en augmentant les dimensions des surfaces simulées mais, au contraire, il faut multiplier le nombre des calculs. Sur le plan pratique, cela signifie qu'il n'est pas nécessaire pour effectuer ce genre de calculs de disposer d'un gros ordinateur mais plutôt d'un petit ordinateur pendant de longues durées. On peut contrôler aussi que la forme de la surface simulée et les bords de cette surface n'ont pratiquement aucune influence sur le résultat final. Il est donc inutile de raccorder, comme Peri le conseille, les bords de la surface les uns avec les autres.

En conclusion, nous avons pu montrer qu'une certaine irreproductibilité de résultats expérimentaux relatifs à la désorption de surfaces d'oxydes métalliques peut être théoriquement interprétée par le fait que la désorption se fait au hasard. En réalité, pour que cette interprétation soit valable, il serait nécessaire que les groupes de population en hydroxyles soient assez petits c'est-à-dire que la surface hydratée puisse comporter de nombreux défauts à l'origine. La forme de ces groupes de population semble être sans grande influence.

(*) Séance du 3 janvier 1972.

(1) J. B. Peri, *J. Phys. Chem.*, 69, 1965, p. 290.
(2) *Voir* par exemple, J. Bass, *Eléments de calcul des probabilités,* Masson, Paris, 1962.

Institut de Recherches sur la Catalyse,
C. N. R. S.,
39, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne, Rhône.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Contribution à la thermodynamique du système des particules chargées.* Note (*) de M. **Viaĉeslav Harff**, présentée par M. Georges Champetier.

On essaie de préciser le mécanisme de la conversion d'énergie dans un processus électrochimique [7].

En se servant des analogies électrostatiques il est utile de considérer les processus à potentiel constant. Cette dernière condition suppose l'existence de sources internes d'électricité [[1], [2]]. Dans un système, tel que « double-couche/électrolyte », « électrolyte fort », le rôle de la source peut être attribué à un des sous-systèmes alimentant l'autre par l'électricité. Dans la théorie de Debye-Hückel l'énergie de formation du microsystème « ion/atmosphère ionique » est calculée d'après le schéma du processus hypothétique où les charges des particules augmentent d'une façon continue de 0 à e; la nature de la source d'électricité n'est pas précisée [[3] à [6]]. Il est intéressant de considérer ce processus à l'aide du schéma à potentiel constant.

D'après Debye-Hückel, la valeur moyenne (dans le temps) du potentiel auquel se trouvent les ions au sein de l'électrolyte fort est

$$\psi' = -\frac{e}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon}\varkappa, \tag{1}$$

où e est la charge d'ion, $1/\varkappa$ est « l'épaisseur de l'atmosphère », ε la constante diélectrique, $\varepsilon_0 = 8{,}85.10^{-12}$ F/m. Une charge e se trouve ainsi dans un puits potentiel de profondeur $= -(e^2/4\pi\varepsilon_0\varepsilon)\varkappa$. Tout ceci conduit à la valeur moyenne de l'énergie potentielle d'un ion

$$u' = \frac{1}{2}e\psi' = -\frac{1}{2}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon}\varkappa. \tag{2}$$

Par contre, l'énergie potentielle positive $(e^2/4\pi\varepsilon_0\varepsilon)\varkappa$, que possède une charge au potentiel

$$\psi = -\psi' = \frac{e}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon}\varkappa \tag{3}$$

représente le sommet relatif d'énergie potentielle auquel correspond le minimum de probabilité d'y trouver la charge. En cherchant l'analogie entre la formation de l'atmosphère ionique et le processus de charge à potentiel constant, il est logique de l'imaginer se faisant à partir des ions dont les charges se trouvent au sommet de l'énergie électrostatique. En considérant l'ensemble de tels ions comme la source des charges, on voit que la variation d'énergie du système fermé peut être écrite de la façon suivante [1] :

(4) — (énergie des n charges e soustraites de l'ensemble « charges au sommet ψ »)

+ (énergie des n charges en interaction au potentiel ψ) $= -ne\psi + \frac{1}{2}ne\psi = -\frac{1}{2}ne\psi,$

d'où il suit, compte tenu de (3), qu'à chacun des n ions on peut attribuer l'énergie négative

(5) $$u = -\frac{1}{2} e \psi = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{4 \pi \varepsilon_0 \varepsilon} \varkappa,$$

(5) est identique à la valeur (2), $u = u'$.

Dans un système réel, en plus des forces agissant sur les charges, il faut tenir compte de l'existence des forces appliquées directement sur leurs supports, telles que les forces osmotiques. Dans ce cas, le processus décrit précédemment peut être exprimé à l'aide de la formule $-\Delta \mathbf{G} = (\mathcal{A}_{\text{utile}})_{\text{max}}$, $\Delta \mathbf{G}$ étant la variation de l'enthalpie libre de la « source », sous la forme suivante :

(6) $$\Delta \mathbf{G}' = ne \psi = \frac{1}{2} ne \psi + \mathrm{W},$$

où $\mathrm{W} = nw =$ l'énergie non électrique et $\Delta \mathbf{G}' = -\Delta \mathbf{G}$; de (6) suit

(7) $$w = \frac{\mathrm{W}}{n} = \frac{1}{2} e \psi.$$

D'après (6) et (7), seulement une moitié de travail utile apparaît sous la forme de l'énergie électrique, l'autre moitié se manifeste sous la forme non électrique. Le même phénomène a lieu lorsqu'on charge un condensateur à capacité variable à l'aide d'une source du potentiel constant : dans ce cas, l'énergie non électrique apparaît sous la forme de l'énergie de déformation du ressort d'amortissement ([7b]). Il est clair que l'énergie des charges débitées réversiblement par un générateur à potentiel constant, égale au produit « charge × potentiel », se manifeste toujours simultanément sous deux formes d'énergie, différentes par leur nature mais d'égale valeur. Cette particularité découle tout simplement du fait de l'équilibre entre les interactions électrostatiques et mécaniques, indispensable pour que le processus se développe quasistatiquement, c'est-à-dire, dans les conditions optimales. La configuration ionique, qui en résulte dans les électrolytes, représente un état intermédiaire entre les états d'équilibre correspondant à chacune de ces deux interactions (analogie : suspensions colloïdales).

L'abaissement du niveau d'énergie du système fermé reste non compensé tant que le système est imaginé constitué de charges pures, non liées à la phase. Dans un système réel, le bilan d'un tel processus est équilibré :

(8) énergie des charges débitées
+ énergie de l'interaction électrostatique
+ énergie non électrique $= -ne\psi + \frac{1}{2} ne \psi + \frac{1}{2} ne \psi = 0.$

L'abaissement du niveau d'énergie potentielle constaté formellement dans un système électrostatique idéal, en absence de l'énergie de

liaison, trouve ainsi son interprétation physique ([7e]). Dans un système réel, les processus tels que la formation et la décomposition des atmosphères ioniques, au cours desquels l'électrolyte reste électriquement neutre, ne se manifestent aucunement à l'extérieur : le total « 0 » du bilan exprime justement ce fait.

Le calcul direct du travail osmotique donne (compte tenu de la relation $p_{osm} = N\,k\,T$, où N est le nombre des particules de l'espèce donnée dans l'unité de volume)

$$(9)\qquad W_0 = \int_0^l p_0\, 4\,\pi\, r^2\, dr = \frac{4}{3}\pi\, l^3\, p_0,$$

énergie de la pression osmotique partielle dans un volume sphérique de rayon l, les particules étant réparties uniformément : N_0 particules/unité de volume;

$$(10)\qquad W = \int_0^l p_0 \exp\left(-\frac{e\,\overline{\Psi}}{k\,T}\right) 4\,\pi\, r^2\, dr$$
$$= \frac{4}{3}\pi\, l^3\, p_0 - p_0 \int_0^l \frac{e\,\overline{\Psi}}{k\,T} 4\,\pi\, r^2\, dr + \frac{1}{2} p_0 \int_0^l \frac{e^2\,\overline{\Psi}^2}{(k\,T)^2} 4\,\pi\, r^2\, dr,$$

énergie de la pression osmotique partielle des ions e dans une atmosphère ionique au sein de laquelle le potentielle est $\overline{\Psi}$;

$$(11)\qquad W - W_0 = -\,p_0 \int_0^l \frac{e\,\overline{\Psi}}{k\,T} 4\,\pi\, r^2\, dr + \frac{1}{2} p_0 \int_0^l \frac{(e\,\overline{\Psi})^2}{(k\,T)^2} 4\,\pi\, r^2\, dr,$$

variation de l'énergie osmotique partielle due à la modification de la répartition des ions e;

$$(12)\qquad w = (W^+ - W_0^+) + (W^- - W_0^-) = p_0 \int_0^l \frac{(e\,\overline{\Psi})^2}{(k\,T)^2} 4\,\pi\, r^2\, dr,$$

variation totale de l'énergie osmotique dans une atmosphère due aux ions $+\,e$ et $-\,e$ $(p_0^+ = p_0^-)$.

Par substitution de

$$\overline{\Psi} = \frac{e}{4\,\pi\varepsilon_0\,\varepsilon} \frac{\exp(-\,\varkappa\, r)}{r},$$

en admettant $l \gg 1/\varkappa$, on obtient

$$(13)\qquad w = p_0 \frac{e^2}{(k\,T)^2} \frac{e^2}{(4\,\pi\varepsilon_0\,\varepsilon)^2} 4\,\pi \int_0^l \exp(-\,2\,\varkappa\, r)\, dr$$
$$= \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\,\pi\varepsilon_0\,\varepsilon} \varkappa \left(\frac{N_0\, k\,T}{(k\,T)^2} \frac{e^2}{\varepsilon_0\,\varepsilon}\right) \frac{1}{\varkappa^2} = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\,\pi\varepsilon_0\,\varepsilon} \varkappa.$$

En comparant (13) avec (2) on voit que l'énergie potentielle de la pression osmotique accumulée au cours de la formation de l'atmosphère ionique est égale (en valeur absolue) à l'énergie potentielle de l'interaction électro-

statique, mais de signe opposé. On croit que l'écart du potentiel chimique de sa valeur μ, due à l'interaction électrostatique, est égale à la diminution de l'énergie électrostatique, donnée par la formule (2); autrement dit, on suppose que $\Delta\mu$ est négatif. Une telle conception pourtant ne peut s'accorder avec les résultats de notre analyse : la variation réversible de l'énergie, due aux charges des particules, s'effectue avec la compensation par l'énergie mécanique. L'écart du potentiel chimique de sa valeur idéale, μ, est de ce fait de signe positif; compte tenu que μ est essentiellement négatif, il suit que le fond du puits potentiel s'élève sous l'influence de la charge de la particule ([7c]). En désignant par $\dot{\mu}$ la valeur modifiée de μ et introduisant le potentiel électrochimique $\tilde{\mu} = \mu + (\Delta G'/n)$ on arrive, en vertu de (7), (13) et (6), aux expressions

$$(14)\quad \begin{cases} \dot{\mu} = \mu + \Delta\mu = \mu + w, \qquad w = \dfrac{1}{2} e\,\psi, \\ \tilde{\mu} = \dot{\mu} + \dfrac{1}{2} e\,\psi. \end{cases}$$

Les réflexions exprimées ici sont valables aussi dans d'autres cas. Étant donné que la nouvelle conception du potentiel électrochimique exprime l'essentiel du mécanisme de la conversion d'énergie des particules chargées en travail utile, on peut croire qu'elle est d'un caractère général.

(*) Séance du 20 décembre 1971.

(1) L. Landau et E. Lifschitz, *Elektrodynamika splošnych sred*, Moscou, 1959.
(2) M. Jouguet, *Traité d'Électricité théorique*, I, Gauthier-Villars, Paris, 1952.
(3) P. Rüetschi, *J. Electrochem. Soc.*, 110, 1963, p. 835.
(4) J. I. Gerasimov et coll., *Fysičeskaia chimia*, II, Moscou, 1966.
(5) G. Kortüm, *Treatise on Electrochemistry*, 2e éd., Elsevier Publ. Co., 1965.
(6) H. Falkenhagen, *Électrolytes*, Alcan, Paris, 1935.
(7) V. Harff, *a. Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1657; *b.* 269, série C, 1969, p. 1352; *c.* 270, série C, 1970, p. 1695; *d.* Communication à la 21e réunion de CITCE, Prague, 1970; *e. Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 870.

Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S., 1, place Aristide-Briand, 92-Bellevue, Hauts-de-Seine.

POLAROGRAPHIE. — *Comportement polarographique de l'éthyltrichlorogermane.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Colliard** et Mlle **Marguerite Devaud**, présentée par M. Henri Normant.

L'éthyltrichlorogermane est réductible dans l'eau (pH < 4) sur une électrode à goutte de mercure en un seul stade de 3 $\mathcal{F}$ inhibé par l'adsorption du dépolarisant et du produit réduit. Les phénomènes d'adsorption disparaissent totalement dans le mélange benzène-méthanol. Le produit de réduction, l'éthylgermanium polymérisé, a pu être isolé.

Peu d'études sur le comportement électrochimique des halogénures d'alkylgermanes $R_{4-n}GeX_n$ ont été publiées ([1]). Le seul composé polarographié est le triphénylchlorogermane, en solution dans le diméthoxyéthane ([2]); sa réduction conduit à l'hydrure, alors que dans les mêmes conditions le triphénylchlorostannane se réduit en donnant l'hexaphényldistannane.

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés au comportement polarographique sur électrode de mercure de l'éthyltrichlorogermane. Il se réduit dans l'eau comme l'éthyltrichlorostannane ([3]) en un seul stade de 3 $\mathcal{F}$. L'utilisation du mélange benzène-méthanol s'est révélée intéressante pour les mesures coulométriques.

L'éthyltrichlorogermane a été préparé selon la méthode de Luitjen et Rykens ([4]).

1. Polarographie dans l'eau de $C_2H_5GeCl_3$. — L'éthyltrichlorogermane n'est réductible qu'en milieu acide jusque vers pH 4. La réduction a lieu selon une seule vague A (*fig.*) située près du front de décharge du tampon qui est repoussé vers les potentiels négatifs.

a. Morphologie de la vague de réduction A. — A possède les caractères d'une vague liée à l'adsorption du produit réduit :

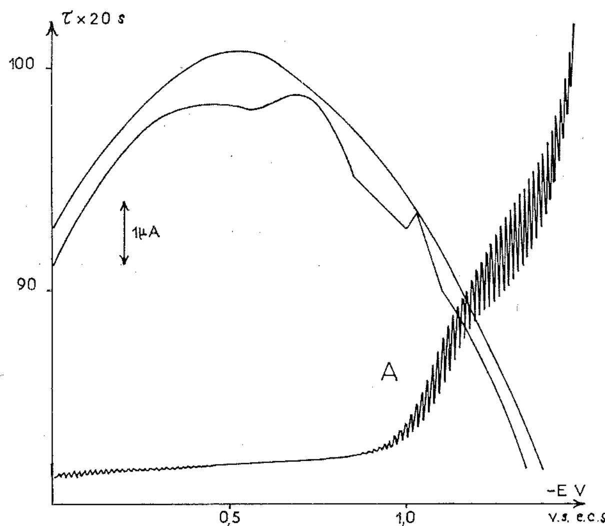
— sa hauteur i_A atteint une valeur limite lorsque la concentration c est supérieure à 5.10^{-4} mol.l^{-1}. La mesure de i_A devient difficile dans les solutions diluées ($c < 2,5.10^{-4}$) car la surtension de l'hydrogène diminue et A se déplace vers les potentiels négatifs;

— lorsque la hauteur limite est atteinte, les exposants des lois $i = kh^x$ et $i = k\,\tau^\gamma$ et le coefficient de température sont égaux respectivement à 0,75, — 0,24 et 0,4 %.

Le potentiel de demi-vague de A devient plus négatif lorsque le pH croît. Des protons pourraient intervenir au cours de la réduction.

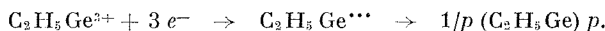
Parmi les agents tensioactifs, seul le thymol a une action intéressante. Il inhibe la réduction du trichlorure et davantage la décharge de l'hydrogène, si bien que A reste mesurable quelle que soit la concentration.

b. Nombre de faradays n mis en jeu. — La mesure du nombre n d'électrons mis en jeu au cours des réductions à potentiel contrôlé sur le palier de A est très difficile. La variation de la surtension de l'hydrogène avec c rend la correction (importante) due au courant résiduel impossible. La difficulté de mesure de i_A ne permet pas de suivre de façon précise l'électrolyse par polarographie.



Polarogramme et courbe électrocapillaire
$C_2H_5GeCl_3$-c = 2.10^{-3} mol.l^{-1}; pH 1,3.

Dans le mélange benzène-méthanol, il est facile de déterminer n, la réduction a lieu en un seul stade de 3 $\mathcal{F}$. Nous admettrons qu'il en est de même dans l'eau. La réaction de réduction s'écrit donc :



$$C_2H_5Ge^{3+} + 3\,e^- \rightarrow C_2H_5Ge^{\cdots} \rightarrow 1/p\,(C_2H_5Ge)\,p.$$

c. Courbe électrocapillaire et courbes i-t. — La courbe électrocapillaire (*fig.*) montre que le dépolarisant et le produit réduit sont adsorbés. En effet, la tension interfaciale est abaissée dès OV; au début de la réduction, elle n'augmente que très légèrement, ce qui prouve que le produit réduit et le dépolarisant sont adsorbés au pied de A.

A — 1,06 V, les phénomènes d'adsorption cessent; au-delà de cette valeur, ils réapparaissent. Le caractère de A permet d'affirmer que, dans cette zone, le produit réduit est seul adsorbé. Un réarrangement du film inhibiteur se produit à — 1,06 V.

Les courbes *i-t* confirment l'existence des phénomènes d'adsorption [5]. Avant réduction, la goutte est recouverte de dépolarisant, les courbes *i-t* présentent une montée très rapide suivie d'un palier horizontal. Elles ont une allure normale au pied de A, le film de dépolarisant se réduisant en un film de produit réduit, mais sans saturation de la goutte. Elles commencent à se déformer dans la partie montante de A et le restent jusqu'à la décharge du tampon; il n'y a donc pas de désorption du produit réduit.

d. Réduction sur goutte pendante. — Les polarogrammes à variation linéaire de tension sur goutte pendante en milieu $HClO_4$ 1 N, montrent qu'à A est associé un pic R_1. Au cours du balayage retour et d'un troisième balayage direct sur la même goutte, apparaissent du côté anodique vers — 0,4 V et du côté cathodique deux pics O_1 et R_2, alors que R_1 disparaît, ce qui est logique; la goutte s'étant recouverte d'un film de produit réduit, la réduction devient impossible.

O_1 n'existe que si l'on a effectivement réduit le dépolarisant selon R_1. R_2 doit lui être associé. Leurs hauteurs atteignent une valeur limite indépendante du temps d'électrolyse et diminuant par addition d'agents tensio-actifs. Ils ne semblent pas correspondre à des processus électrochimiques.

Après électrolyse sur une microélectrode de mercure de — 1 V, il est impossible de mettre en évidence la formation d'un produit oxydable et réductible selon O_1 et R_2.

O_1 et R_2 pourraient correspondre à des processus d'adsorption. En effet, avant la réduction, la goutte est recouverte d'une couche de dépolarisant qui se réduit en un film inhibiteur de produit réduit. Au cours du deuxième balayage, le dépolarisant tendrait à se réadsorber en chassant quelques molécules de produit réduit, le processus inverse se produirait au troisième balayage, d'où l'apparition de O_1 et R_2.

e. Interprétation. — L'ensemble des résultats exposés nous permet de proposer l'interprétation suivante.

La réduction normale du trichlorure devrait avoir lieu selon une vague de diffusion irréversible *a*. L'adsorption du dépolarisant inhibe celle-ci et repousse *a* vers les potentiels négatifs. La réduction a lieu alors selon *b* qui en général présente un front vertical [6] qui n'est pas observable ici, le pied de *b* se confondant avec le début de la décharge du tampon. La formation d'un film inhibiteur de produit réduit limite la hauteur de *b* et retarde la décharge du tampon.

2. Polarographie dans le mélange benzène-méthanol de $C_2H_5GeCl_3$. — La solubilité plus grande du produit réduit dans les solvants organiques et la mauvaise définition de la vague A en milieu aqueux nous ont amenés

à étudier le comportement polarographique du trichlorure dans le milieu : 60 % benzène-40 % méthanol-électrolyte support LiCl ($0{,}1\ \text{mol.l}^{-1}$)[7]

Dans ces conditions, l'éthyltrichlorogermane se réduit selon une seule vague A possédant tous les caractères d'une vague de diffusion irréversible.

L'observation du déroulement de l'électrolyse à potentiel contrôlé par polarographie permet de déterminer le nombre n :

$$n = 2{,}95 + 0{,}05, \quad \text{soit} \quad n = 3.$$

Le tracé de la courbe électrocapillaire montre que ni le dépolarisant ni le produit réduit ne s'adsorbent. Le passage du milieu aqueux au mélange benzène-méthanol supprime les phénomènes d'inhibition et simplifie donc le polarogramme.

3. Isolement du produit réduit. — L'isolement du produit réduit est délicat. Il se mélange intimement au mercure et s'oxyde très facilement.

Le produit réduit insoluble dans l'eau est recristallisé dans le benzène ou le sulfure de carbone. C'est un solide jaunâtre répondant à la formule $(C_2H_5Ge)_p$ fortement polymérisé ; p serait de l'ordre de 30 au moins. Il a été caractérisé par sa microanalyse et ses spectres ultraviolet et infrarouge. Deux maximums d'absorption apparaissant à 277 et 369 nm caractérisent les liaisons Ge—Ge et montrent l'existence de chaînes ramifiées.

Analyse : C_2H_5Ge, calculé %, C 23,63 ; H 4,95 ; trouvé %, C 23,8 ; H 4,3.

4. Conclusion. — En milieu aqueux, l'éthyltrichlorogermane n'est réductible qu'aux pH inférieurs à 4, en un seul stade irréversible de 3 $\mathcal{F}$, contrairement à l'éthyltrichlorostannane, électroactif dans toute l'étendue des pH. La réduction est inhibée par l'adsorption du dépolarisant et du produit réduit. En milieu organique (C_6H_6–CH_3OH), les phénomènes d'inhibition disparaissent.

Dans les deux solvants, le produit réduit est l'éthylgermanium, plus polymérisé et plus stable que l'éthylétain.

(*) Séance du 10 janvier 1972.

(1) F. Glocking, *The Chemistry of Ge*, Academic Press, 1969, p. 36 et 130.
(2) R. E. Dessy, W. Kitching et T. Chivers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 453.
(3) M. Devaud et E. Laviron, *Rev. Chim. min.*, 5, 1968, p. 427.
(4) J. G. A. Luitjen et F. Rykens, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 83, 1964, p. 857.
(5) E. Laviron, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 418.
(6) E. Laviron et B. Riollet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 5077.
(7) B. K. Afghan et R. M. Dagnall, *Talanta*, 13, 1966, p. 1097.

Institut National supérieur
de Chimie industrielle de Rouen,
76-Mont-Saint-Aignan,
Seine-Maritime.

CHIMIE DES SURFACES. — *Étude par spectrographie infrarouge des interactions entre les bases de Lewis et l'oxyde de carbone chimisorbés sur le platine.* Note (*) de MM. **René Queau** et **René Poilblanc**, transmise par M. Fernand Gallais.

Lors des interactions entre les bases de Lewis et l'oxyde de carbone chimisorbés sur les métaux de transition, les déplacements de la fréquence d'extension CO témoignent de l'existence entre les différents adsorbats, d'un équilibre électronique analogue à celui que l'on rencontre entre les différents ligands des complexes des métaux de transition, dans leurs faibles états de valence.

La présente Note concerne la préparation et l'observation spectroscopique infrarouge de l'oxyde de carbone chimisorbé sur le platine, et ses interactions avec les bases de Lewis. En particulier, les actions de la triméthylamine, de la triéthylamine, de la triméthylphosphine, et de l'isocyanure d'éthyle sont considérées.

Les surfaces de platine ont été préparées suivant la technique de l'évaporation sous vide [1]. Un petit échantillon de platine est chauffé par l'intermédiaire d'un filament de tungstène, la vapeur métallique obtenue est condensée sur un support transparent à l'infrarouge, en l'occurrence une lame de chlorure de sodium monocristalline. Dans le but d'éviter la pollution de la surface de platine, la préparation est effectuée dans la cellule d'observation même, sous une faible pression d'oxyde de de carbone (10^{-1} Torr). Les spectres d'absorption infrarouge sont enregistrés à température ambiante, par transmission à travers le film, au moyen d'un spectrographe « Perkin-Elmer 225 » non modifié.

Les films de platine que nous avons préparés présentent une bande d'absorption de forte intensité à 2 040 cm^{-1}, ainsi qu'une bande de très faible intensité à 1850 cm^{-1}. Après maintien prolongé de la surface sous oxyde de carbone on n'observe pas de modifications du spectre d'absorption infrarouge, le complexe formé est stable dans le temps. La fréquence de la bande à 2 040 cm^{-1} est mesurée avec une précision meilleure que $\pm$ 5 cm^{-1}.

Nous avons également préparé des surfaces de platine sous 10^{-1} Torr d'hélium; il est remarquable de constater que les spectres obtenus après traitement des films par l'oxyde de carbone sont analogues à ceux observés sur des films préparés directement sous 10^{-1} Torr d'oxyde de carbone. D'une façon plus générale, ces résultats sont en parfait accord avec ceux d'Eischens [2], Kavtaradze [3], Garland [4], Harrod [5],

Zecchina [6] et Blyholder [7] bien que leurs méthodes de préparation des surfaces de platine soient différentes. Le spectre d'absorption infrarouge semble donc bien caractéristique du complexe carbonyle de surface du platine.

On sait que dans les complexes de surface la molécule d'oxyde de carbone se fixe sur le métal par le carbone [8] et on admet le schéma classique suivant lequel le doublet libre du carbone forme une liaison σ avec un atome métallique, celui-ci cédant à son tour des électrons qui vont peupler les orbitales libres de plus basse énergie de la molécule d'oxyde de carbone (à savoir les π^* antiliantes). Ceci a pour effet d'affaiblir la liaison carbone-oxygène et par conséquent d'abaisser sa fréquence de vibration d'extension. Suivant de nombreux auteurs [[9], [10]], les fréquences de vibration situées entre 2 050 et 1950 cm^{-1} seraient dues à des molécules d'oxyde de carbone fixées sous forme linéaire M—CO, alors que les fréquences inférieures à 1950 cm^{-1} résulteraient de l'existence de molécules CO « en pont », liées à deux atomes métalliques. Dans le cas du platine, apparemment, seule existe la forme dite « linéaire ».

Sur le complexe de surface, nous avons fait réagir la triméthylamine, la triéthylamine, la triméthylphosphine et l'isocyanure d'éthyle, à l'état gazeux. Le tableau résume les abaissements de fréquences observés pour la bande initialement située à 2 040 cm^{-1}.

TABLEAU

$N(CH_3)_3$	$N(C_2H_5)_3$	$P(CH_3)_3$	$CN—C_2H_5$
30 cm^{-1}	25 cm^{-1}	55 cm^{-1}	65 cm^{-1}

Ces abaissements peuvent se justifier suivant un raisonnement identique à celui que l'on développe dans le cas des complexes dérivés des métaux carbonyle. La substitution d'une certaine proportion de molécules d'oxyde de carbone par des molécules d'un coordinat plus basique, augmente l'apport électronique sur le métal; pour les molécules CO restantes, le transfert π depuis le métal s'accroît et par conséquent la fréquence CO diminue. Il ne nous est pas possible pour l'instant de comparer l'effet des différents coordinats entre eux : en effet, un abaissement plus important de la fréquence CO, peut être dû, soit à un apport électronique plus grand depuis le coordinat L, soit à un plus grand taux de recouvrement de la surface en ce coordinat et nous n'avons pas tenté à ce jour de déterminer le rapport L/CO. On peut cependant remarquer que l'interaction des deux amines ne produit qu'une faible diminution de l'intensité de la bande CO tandis que la phosphine et l'isocyanure produisent une forte diminution. Eischens [11] a étudié en fonction du taux de recou-

vrement de la surface en oxyde de carbone les variations de l'intensité, et de la fréquence de la bande d'absorption d'extension CO. Suivant ses résultats et compte tenu de l'importance des diminutions d'intensité observés, on peut être assuré que, dans les cas de $N(CH_3)_3$ et $N(C_2H_5)_3$, la diminution du taux de recouvrement reste faible, alors qu'elle est vraisemblablement plus importante dans le cas de $P(CH_3)_3$ et $CN—C_2H_5$. Dans ces conditions, tenant compte encore des études d'Eischens concernant les variations concomitantes de la fréquence et du taux de recouvrement, on ne peut attribuer les abaissements de fréquence observés aux seules diminutions des taux de recouvrement : il nous paraît, par conséquent, justifié de les attribuer à l'effet électronique des coordinats.

Le cas de l'isocyanure est le plus intéressant car il permet d'observer également les variations de la fréquence de vibration de la liaison C—N. Cette liaison a une structure analogue à la liaison CO de l'oxyde de carbone. Les pouvoirs donneurs σ des deux molécules sont voisins; par contre, le pouvoir accepteur π de l'isocyanure est beaucoup plus faible que celui de l'oxyde de carbone [12]. Lorsque l'isocyanure d'éthyle réagit avec l'oxyde de carbone chimisorbé, la fréquence de vibration CO s'abaisse de 65 cm^{-1}, la fréquence de vibration CN se fixe alors à 2150 cm^{-1}. Si on traite le complexe mixte de surface ainsi formé, par l'oxyde de carbone, le rapport moléculaire CO/L augmente nécessairement, et on observe non seulement un déplacement prévisible de la fréquence CO vers les fréquences élevées, mais aussi une augmentation de la fréquence CN de 17 cm^{-1}. De plus, l'isocyanure chimisorbé seul sur un film de platine préparé sous 10^{-1} Torr d'hélium présente une fréquence CN voisine de 2150 cm^{-1} qui, par action de l'oxyde de carbone, s'élève à 2170 cm^{-1}, la fréquence CO se fixant alors à 1985 cm^{-1}.

Pour expliquer l'augmentation de la fréquence CN on peut proposer le schéma suivant. Lorsque l'isocyanure est chimisorbé seul sur le métal, il admet un certain transfert π depuis le métal conduisant à une certaine fréquence CN (2150 cm^{-1}). Si on substitue certaines molécules d'isocyanure par des molécules d'oxyde de carbone, les pouvoirs donneurs σ des deux espèces étant voisins [12], l'apport électronique σ sur le métal reste inchangé, mais l'oxyde de carbone meilleur accepteur π assure préférentiellement la « décharge électronique » du métal, conduisant à un appauvrissement de la liaison π métal-isocyanure et par conséquent à une augmentation de la fréquence CN (2170 cm^{-1}).

(*) Séance du 17 janvier 1972.

(1) R. QUEAU, *Thèse 3e cycle*, Toulouse, mars 1971.

(2) R. P. EISCHENS et W. A. PLISKIN, *Advances in catalysis and related subjects*, X, Academic Press, New York, 1958.

(3) N. N. KAVTARADZE et N. P. SOKOLOVA, *Zurnal. Fiz. Khimii*, 41, 1967, p. 453.

(4) C. W. GARLAND, R. C. LORD et P. F. TROIANO, *J. Phys. Chem.*, 69, 1965, p. 1188.

([5]) J. F. Harrod, R. W. Robert et E. F. Rissmam, *J. Phys. Chem.*, 71, 1967, p. 343.
([6]) A. Zecchina, C. Versino, S. Coluccia et E. Borello, *J. Chim. Phys.*, 67, 1970, p. 1237.
([7]) G. Blyholder et R. Jheets, *J. Phys. Chem.*, 74, 1970, p. 4335.
([8]) K. C. Lin, J. D. Witt et R. M. Hammaker, *J. Chem. Phys.*, 55, 1971, p. 1148.
([9]) L. H. Little, *Infrared spectra of adsorbed molecules*, Academic Press, New York, 1966.
([10]) L. C. Ferreira et E. C. Leisegand, *J. South African. Chem. Inst.*, 23, 1970, p. 136.
([11]) R. P. Eischens, S. A. Francis et W. A. Pliskin, *J. Phys. Chem.*, 60, 1956, p. 194.
([12]) M. Bigorgne, *J. Organometal. Chem.*, 1, 1963, p. 101.

Laboratoire
de Chimie de Coordination
associé au C. N. R. S.,
Université Paul Sabatier,
38, rue des Trente-Six-Ponts,
31-Toulouse,
Haute-Garonne.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude de la fragilisation de structures mixtes austéno-martensitiques; influence du traitement thermomécanique.* Note (*) de Mme **Ludmilla Hyspecká**, MM. **Jacques Galland**, **Aziz Abdelhadi**, **Pierre Azou** et **Paul Bastien**, Membre de l'Académie des Sciences.

Un alliage fer-nickel-carbone a été trempé à différentes températures de façon à obtenir des structures mixtes austénite-martensite contenant des teneurs croissantes en martensite (50 à 95 %). Les caractéristiques mécaniques de ces alliages ont alors été étudiées, soit à la température ambiante, soit à — 196°, après éventuellement un vieillissement ou un chargement cathodique en hydrogène à 20°. On a observé en fonction de la teneur croissante en martensite une diminution progressive de la plasticité du métal en l'absence d'hydrogène. Cette diminution devient importante en présence d'hydrogène, indépendamment de la teneur en martensite. Un traitement thermomécanique améliore toujours ces résultats.

Nous avons déjà montré [(1), (2)], l'influence de l'hydrogène sur l'aptitude à la rupture différée des structures martensitiques d'alliages fer-nickel-carbone. Nous avons poursuivi nos recherches en étudiant l'influence du pourcentage de martensite de trempe sur la fragilisation de ces alliages.

La composition chimique de l'alliage utilisé est la suivante : C : 0,38 %; Mn : 0,42 %; Si : 0,37 %; Ni : 22,90 %. Le métal est initialement austénitisé à 1050°, et refroidi à l'eau (traitement thermique : T. T.). La température de début de transformation martensitique est de — 40°. Le métal est trempé à T_i = — 60, — 78 et — 196°, ce qui donne des pourcentages de martensite de première trempe de 50, 68 et 95 %. Dans le cas du traitement thermomécanique (T. T. M.) (après austénitisation, écrouissage de 28 % à 20°), compte tenu de la formation initiale d'une certaine quantité de martensite d'écrouissage, les teneurs globales en martensite, pour les mêmes températures de trempe, sont de 74, 78 et 95 % (3).

1. Analyse des séquences expérimentales. — La figure 1 montre les différentes séquences d'essais utilisés dans cette étude :

Séquence I. — Le but de cette séquence est d'étudier l'influence du vieillissement et de l'hydrogénation sur les propriétés mécaniques des structures austéno-martensitiques; le pourcentage de martensite diffère à la suite du choix de différentes températures de trempe T_i, $i \in \{1, 2, 3\}$.

Séquence II. — Le but de cette séquence est d'étudier l'influence de différentes teneurs en martensite de première trempe, soit après trempe récente, soit après vieillissement accompagné ou non d'un chargement en hydrogène, sur les propriétés mécaniques de la structure martensitique mixte, martensite de première et deuxième trempe, cette dernière étant obtenue par trempe à — 196° de la structure austéno-martensitique, hydrogénée ou non.

Séquence III. — Le but de cette séquence est, par rapport à la précédente, d'étudier l'influence de la diffusion des interstitiels carbone et hydrogène sur la fragilisation dynamique de l'alliage. La température de l'essai de traction est alors de 20°, au lieu de — 196°.

Les essais de traction sont effectués avec une vitesse constante de déformation classique de $16,6.10^{-4}\ s^{-1}$. Le chargement cathodique à lieu dans

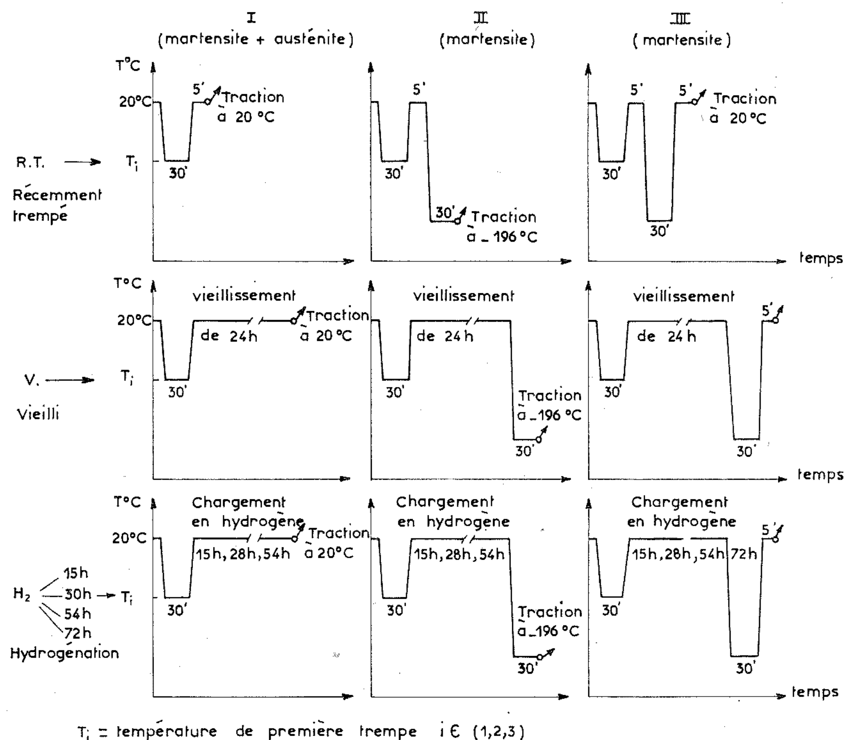


Fig. 1. — Schéma des essais.

une solution aqueuse 1 M HCl + 0,1 M N_2H_4, avec une densité de courant constante et égale à 20 mA/cm². Les durées d'électrolyse sont comprises entre 15 et 72 h. On a observé un phénomène de rétrodiffusion de l'hydrogène ([4]) correspondant à une diminution de la teneur en hydrogène absorbé pour les plus grandes durées d'électrolyse. Néanmoins la teneur en hydrogène a toujours été suffisante pour que la fragilisation résultante du métal ne soit que faiblement intéressée par la durée d'électrolyse.

2. Résultats expérimentaux. — La figure 2 illustre la variation des caractéristiques mécaniques pour différentes teneurs en martensite. La résistance à la rupture augmente au fur et à mesure que croît le pourcentage de martensite de trempe, tant pour l'état récemment trempé que

vieilli, tandis que l'allongement et la striction diminuent. L'hydrogénation montre qu'une teneur de 50 % en martensite est suffisante pour fragiliser complètement le métal dans ces conditions. Le traitement thermomécanique améliore ces résultats, par rapport au traitement thermique conventionnel.

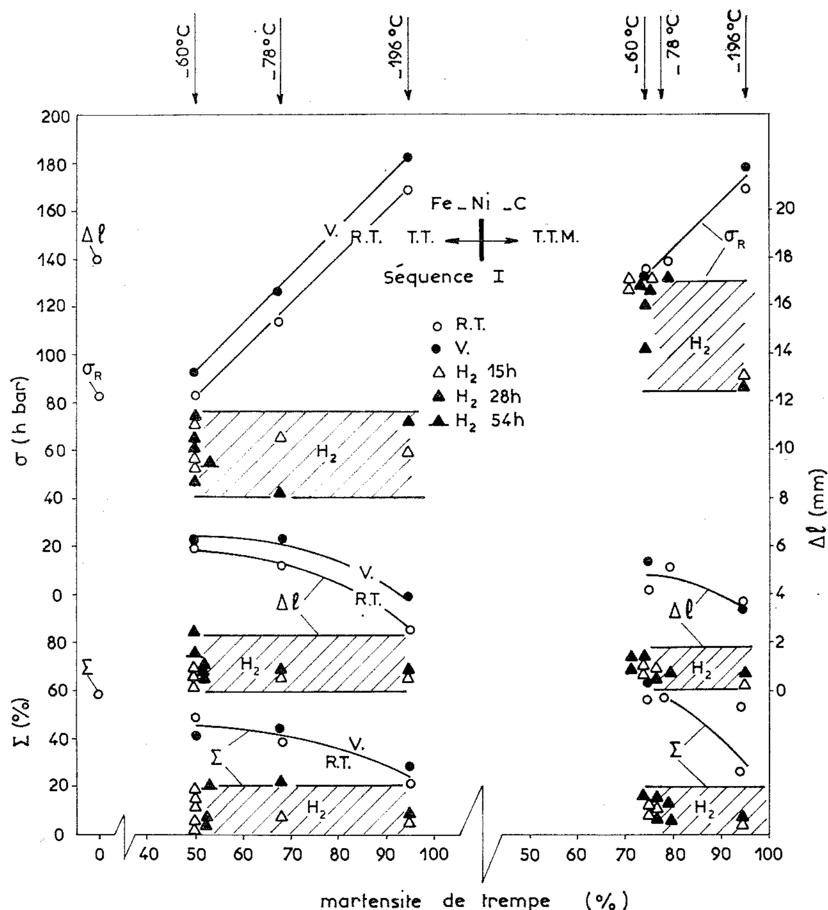


Fig. 2. — Propriétés mécaniques pour différentes teneurs en martensite de trempe.

Il faut remarquer que la teneur en martensite de trempe ne correspond pas, après traction, à la teneur totale en martensite du métal, car il se forme au cours de l'essai de traction de la martensite d'écrouissage. Un essai de traction à partir d'une structure entièrement austénitique nous conduit à une teneur en martensite d'écrouissage de 72 %, ce qui correspond aux valeurs des propriétés mécaniques indiquées sur la figure 2, pour une valeur nulle de taux de martensite de trempe.

Les variations des propriétés mécaniques de l'alliage ayant 5 % d'austénite résiduelle en fonction du pourcentage de martensite de première trempe sont données sur les figures 3 et 4, pour des températures de traction respectivement égales à — 196 et + 20°. Deux trempes successives, à deux températures différentes, dont la seconde a lieu toujours à — 196°, ne modifient que très peu les caractéristiques mécaniques dans l'état récem-

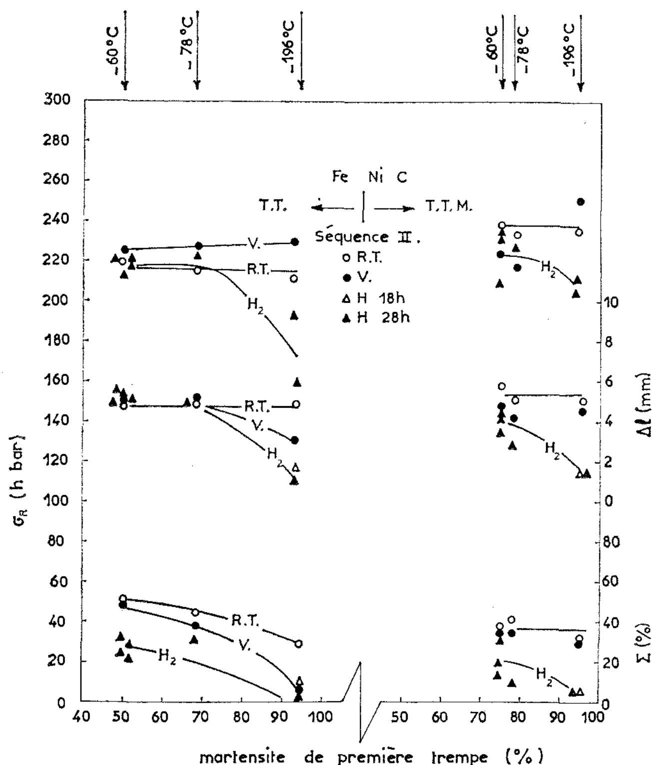


Fig. 3. — Propriétés mécaniques
pour différentes teneurs en martensite de première trempe. Traction à — 196°C.

ment trempé. On observe aussi, sur la figure 3, qu'il existe une teneur limite en martensite (autour de 68 %) au-dessous de laquelle l'influence du vieillissement et de l'hydrogénation deviennent négligeables. Dans ces conditions, la plasticité de la martensite de deuxième trempe récemment trempée donc fragilisée, est suffisante pour masquer l'influence de la martensite de première trempe, déjà fragilisée au cours du vieillissement avec ou sans hydrogénation, sur les propriétés mécaniques. En effet la fragilisation de la martensite de deuxième trempe, due aux interactions entre les interstitiels et les dislocations mobiles, n'est pas possible au cours d'un essai de traction à — 196° ([5]).

Par contre, si les essais de traction ont lieu à l'ambiante (*fig.* 4), on note une fragilisation dynamique importante due à l'hydrogène, quel que soit le pourcentage de martensite de première trempe. Cependant, si l'on compare les résultats des figures 2 et 4 pour le métal hydrogéné, on observe une

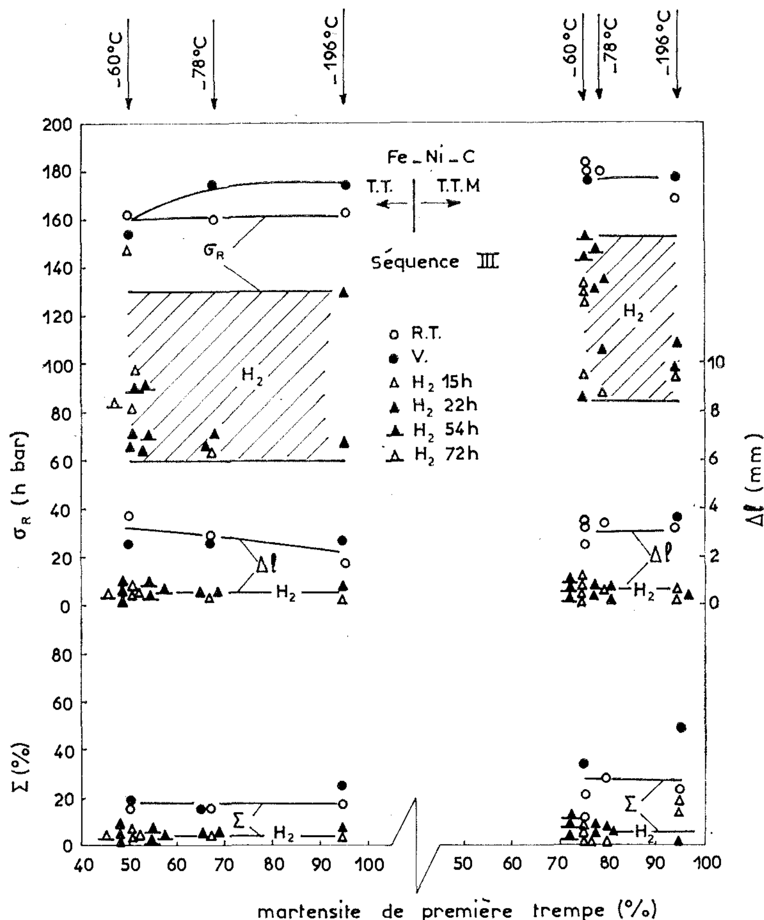


Fig. 4. — Propriétés mécaniques pour différentes teneurs en martensite de première trempe. Traction à 20°C.

certaine augmentation de la fragilisation du métal après la deuxième trempe, la diminution relative de la résistance à la rupture étant alors plus élevée.

Si le pourcentage de martensite de trempe atteint 50 %, les caractéristiques mécaniques de la martensite finale correspondent, en absence d'hydrogène, à celles de l'état martensitique récemment trempé (95 % de martensite, *fig.* 4). Cela est dû au fait que les interactions entre le carbone

et les dislocations libres sont plus importantes sur une phase martensitique récemment trempée, que vieillie.

On a constaté que la deuxième transformation martensitique produite sur une structure hydrogénée accentue le caractère fragile de celle-ci : en effet, dans nos conditions expérimentales de chargement cathodique, par suite d'un coefficient de diffusion de l'hydrogène environ 10^3 plus faible ([6]), et de la rétrodiffusion de l'hydrogène au-delà d'une certaine durée d'électrolyse, la teneur en hydrogène de l'austénite est beaucoup plus faible que celle de la martensite. Dans les structures mixtes austéno-martensitiques, la phase martensitique peut servir de chemin préférentiel pour la diffusion de l'hydrogène vers les îlots d'austénite résiduelle. Au cours de la deuxième transformation martensitique, les nouvelles dislocations mobiles peuvent être piégées par l'hydrogène, ce qui accentue le caractère fragile du métal.

3. Conclusion. — Dans cette étude, nous avons pu ainsi mettre en évidence l'influence de la teneur en martensite d'alliages fer-nickel-carbone sur les caractéristiques mécaniques de ces alliages. En l'absence d'hydrogène, les caractéristiques mécaniques dépendent de la teneur en martensite de première trempe. Après hydrogénation cathodique, l'influence de l'hydrogène atténue les différences précédentes par suite d'une grande fragilisation du matériau. On a pu également observer qu'il existe une teneur critique en martensite de première trempe dont l'influence sur les propriétés mécaniques peut être encore masquée par la présence de la martensite récemment trempée (deuxième trempe). Le traitement thermomécanique améliore dans tous les cas ces caractéristiques mécaniques.

(*) Séance du 20 décembre 1971.

([1]) L. Hyspecká, J. Galland, J. Plusquellec, P. Azou et P. Bastien, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 348.

([2]) Vl. Orsovy, J. Galland, P. Azou et P. Bastien, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 674.

([3]) G. F. Bolling et R. H. Richman, *Acta Metallurg.*, 18, 1970, p. 673.

([4]) J. Galland, *Thèse de Doctorat* n° A. O. 2487, C. N. R. S., Paris, 1968.

([5]) L. Hyspecká, J. Galland, J. Plusquellec, P. Azou et P. Bastien, *Mém. scient. Rev. Métall.*, 68, n°s 7-8, 1971, p. 471.

([6]) A. R. Troiano, *Colloque C. E. A. Valduc : Hydrogène dans les métaux*, septembre 1967.

Institut de Physique et de Métallurgie,
École Centrale des Arts
et Manufactures,
92-*Châtenay-Malabry,*
Hauts-de-Seine
et *Institut de Physique VZKG,*
Ostrava,
Tchécoslovaquie.

MÉTALLURGIE. — *Étude au microscope électronique des domaines magnétiques dans le cobalt et la cémentite. Influence de l'épaisseur de la lame mince et de la température.* Note (*) de MM. **Bernard Schmitt** et **Michel Gantois**, présentée par M. Georges Chaudron.

On a observé au microscope électronique les domaines magnétiques dans la cémentite Fe_3C et le cobalt pur. Dans la cémentite, les domaines sont le plus souvent parallèles aux directions d'aimantation facile [100] et [001]. La température de Curie des lames minces est abaissée à environ 150°C. Dans le cobalt, on observe suivant la température différents types de domaines que l'on peut expliquer à partir des variations de coefficients d'anisotropie magnétocristalline et des relations d'orientation des phases hexagonales et cubiques à faces centrées.

Nous avons étudié au microscope électronique par transmission les domaines magnétiques dans des lames minces de cobalt et de cémentite.

Le microscope a été utilisé dans des conditions de fonctionnement classique, l'échantillon étant placé dans une zone où le champ magnétique de l'objectif ne permet pas d'atteindre l'aimantation à saturation. Les domaines magnétiques ont été mis en évidence, soit en formant une image des parois par une mise au point de l'objectif au-dessus ou au-dessous de la lame, soit en contrastant une famille de domaines en interceptant, avec le diaphragme de contraste, un faisceau transmis ou diffracté. Cette dernière méthode a été le plus souvent utilisée, car elle permet d'observer simultanément les domaines magnétiques et les défauts du réseau.

A la température ordinaire, le cobalt, de structure hexagonale compacte, et la cémentite, composé appartenant au groupe infini P *bnm* du système orthorhombique, présentent une anisotropie magnétocristalline importante. La direction [0001] des cristaux de cobalt est la direction d'aimantation facile. Pour les cristaux de cémentite, les directions [001] et, à un degré moindre, [100] sont les directions d'aimantation facile et la direction [010] est un axe d'aimantation difficile (¹).

Dans les deux cas, on observe des domaines sous forme de bandes avec une aimantation à 180° dans deux bandes contiguës. L'étude des traces des parois montre qu'elles sont toujours parallèles, pour le cobalt, à la direction d'aimantation facile [0001] (*fig.* 1) et pour la cémentite, dans la plupart des cas, à l'une des directions d'aimantation facile (*fig.* 4).

Nous avons cependant observé dans la cémentite des domaines dont les parois sont orientées parallèlement à la direction d'aimantation difficile [010] (*fig.* 5). Dans ce cas particulier, l'étude du diagramme de diffraction a permis de constater que les directions d'aimantation facile [001] et [100] sont mal orientées par rapport à la surface de la lame et par rapport à la direction du champ magnétique résiduel de l'objetif. En inclinant alors l'échantillon de 6°, de telle sorte que la direction [100] se rapproche du plan d'observation, nous constatons un morcellement

des bandes en microdomaines de même direction [010] que l'on peut aligner dans la direction perpendiculaire [100] (*fig.* 6). Cette nouvelle configuration prépare vraisemblablement l'apparition des domaines dans la direction [100]. Aussi bien dans le cobalt que dans la cémentite, la configuration des domaines est très sensible aux faibles changements d'orientation. Une légère rotation permet de passer d'une configuration où tous les domaines occupent sensiblement le même volume à une configuration où une famille de domaines s'est développée aux dépens de l'autre.

La forme des domaines observés dans le cobalt et dans la cémentite peut être perturbée par les variations d'épaisseur des cristaux : un amincissement local de la lame se traduit par un élargissement des domaines (*fig.* 7). Ce phénomène s'explique par un effet de taille des cristaux. La décomposition d'un cristal en domaines magnétiques n'est plus possible lorsque les cristaux sont très petits et, dans ce cas, chaque cristal constitue un monodomaine.

La température de Curie des cristaux macroscopiques de cémentite est située au voisinage de 210°C. Si l'on élève la température au cours de l'observation, nous constatons la disparition des domaines à 150°C environ. L'écart entre ces deux températures s'explique également par un effet de taille des cristaux. L'influence de la température sur les domaines magnétiques du cobalt est plus complexe. A partir de 300°C, apparaît une deuxième famille dont les parois sont parallèles à la direction $[10\bar{1}0]$ (*fig.* 2 et 3).

Cette observation correspond à une modification des valeurs des coefficients d'anisotropie magnétocristalline.

L'observation des lames minces de cobalt chauffées vers 500°C en structure cubique à faces centrées permet de montrer que les parois de domaines sont parallèles aux directions $\langle 111 \rangle$. On observe en général une seule famille de domaine par cristal. A température plus élevée, l'oxydation des lames ne permet plus d'observation.

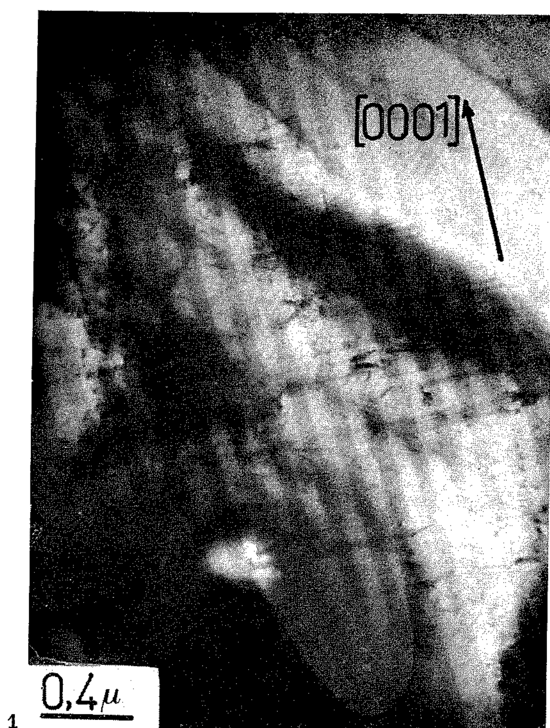
Aux températures comprises entre 380 et 450°C, le cobalt présente une structure biphasée (phase hexagonale compacte et phase cubique à faces

Explication des Planches

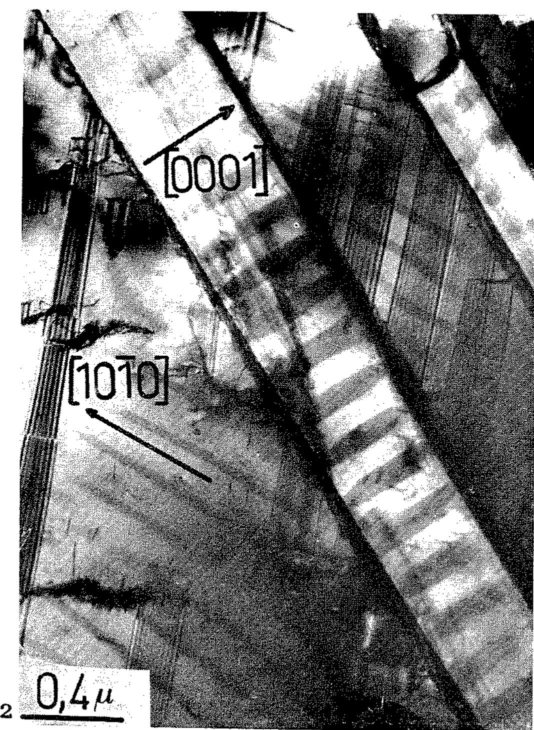
Planche I

Fig. 1. — Domaines magnétiques parallèles à une direction [0001] dans un cristal de cobalt, de structure hexagonale.

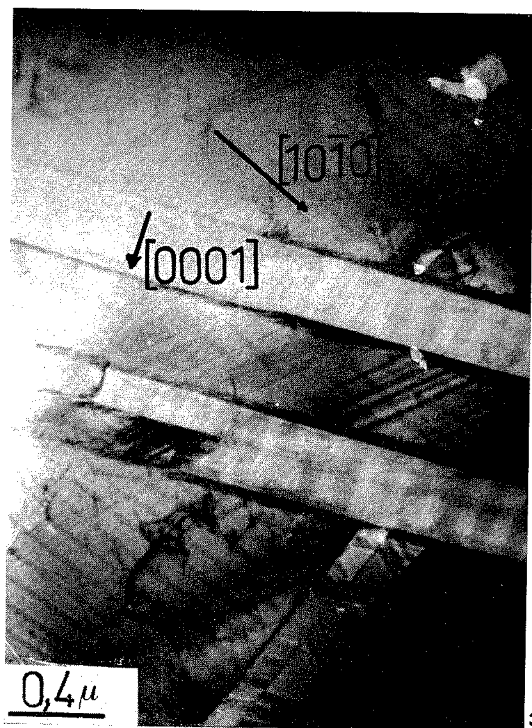
Fig. 2 et 3. — Lame mince de cobalt hexagonal observée au microscope électronique vers 300°C. Deux types de domaines apparaissent dans cette structure maclée $(10\bar{1}2)$:
(1) des domaines parallèles à la direction [0001];
(2) des domaines parallèles à la direction $[10\bar{1}0]$.



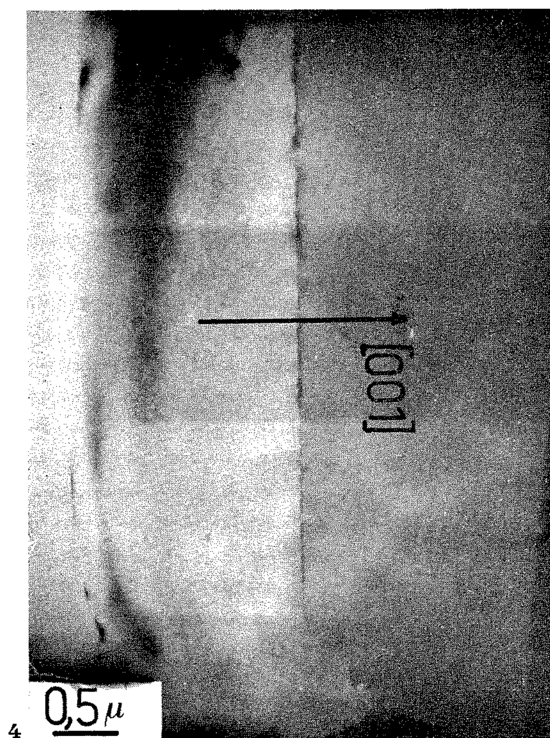
1



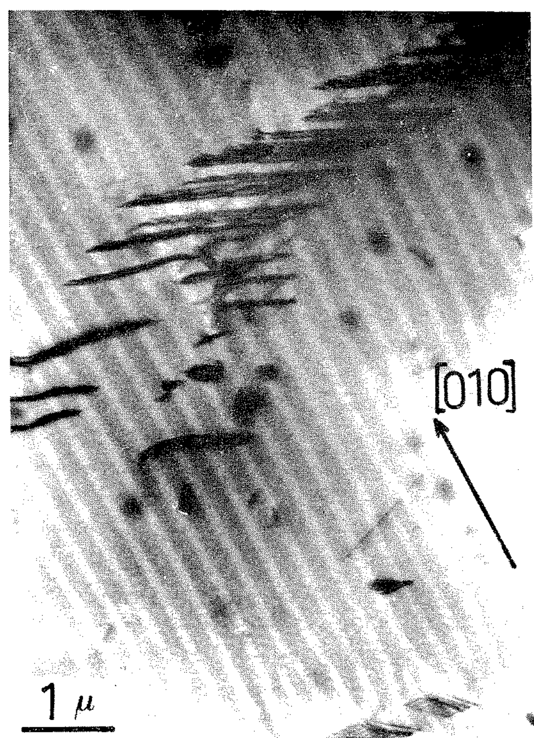
2

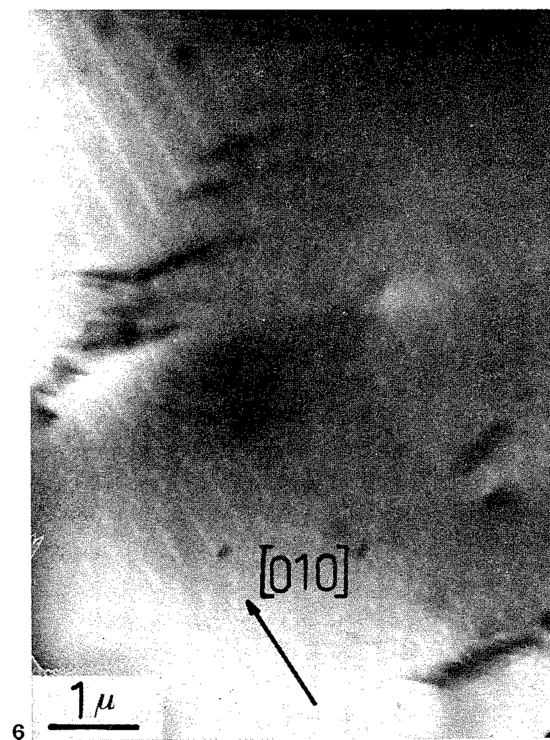


3



4





6



Planche II

Fig. 4. — Lame mince de cémentite présentant simultanément un joint de flexion et des domaines magnétiques. La direction [001] est parallèle aux parois de domaines et au vecteur de Burgers des dislocations.

Fig. 5. — Domaines magnétiques dans la cémentite dont les parois sont parallèles à la direction d'aimantation difficile [010].

Fig. 6. — Nouvelle configuration des domaines magnétiques de la figure 5 après rotation de la lame. Les bandes sont morcelées en microdomaines.

Fig. 7. — Lame mince de cémentite présentant un amincissement local. Le joint de flexion et les fautes de séquence situées dans des plans du type (001) sont perpendiculaires à l'orientation moyenne des domaines magnétiques [001] qui s'élargissent dans la zone mince.

centrées) que l'on peut d'ailleurs conserver partiellement par trempe. L'observation dans cet intervalle de températures permet de caractériser deux types de domaines dans les cristaux de la phase hexagonale, l'un parallèle à la direction [0001] et l'autre à la direction $[10\bar{1}0]$ et deux types dans les cristaux de la phase cubique, parallèles aux directions $\langle 111 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$. Lorsqu'on élève la température, les domaines parallèles à $\langle 110 \rangle$ disparaissent en même temps que la phase hexagonale. L'observation de la structure biphasée à la température ambiante montre qu'il n'existe qu'une seule famille de domaines aussi bien en phase hexagonale ([0001]) qu'en phase cubique à faces centrées ($\langle 111 \rangle$). L'existence, en phase cubique, des domaines parallèles aux directions $\langle 110 \rangle$ semble donc résulter de l'influence des domaines parallèles aux directions $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ de la phase hexagonale; ces directions restent parallèles au cours de la transformation allotropique du cobalt.

Aussi bien pour le cobalt que pour la cémentite, nous n'avons observé aucune interaction entre les domaines magnétiques et les défauts du réseau.

(*) Séance du 20 décembre 1971.

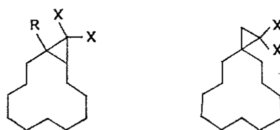
(1) P. Blum et R. Pauthenet, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1501.

Laboratoire de Métallurgie,
Groupe Génie métallurgique,
associé au C. N. R. S. sous le n° 159,
E.N.S.M.I.M.,
parc de Saurupt,
54-Nancy,
Meurthe-et-Moselle.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Synthèse et polymérisation de quelques structures macrocycliques.* Note (*) de MM. **Christian Pinazzi**, **Alain Pleurdeau** et **Jean-Paul Villette**, présentée par M. Georges Champetier.

Les composés cyclopropaniques polymérisent par ouverture de cycle et conduisent à des oligomères. Les synthèses des gem-dihalobicyclo-[n.1.0] alcanes à grands cycles (n = 10) et leur polymérisation cationique ou Ziegler-Natta ont été réalisées. La réaction se fait par ouverture du cycle à trois carbones ou par l'intermédiaire d'une structure diénique qui a pu être synthétisée et polymérisée indépendamment de ce qui a été exposé ci-dessus. Ce dernier cas conduit à l'obtention de polymères à enchaînement 1,4 Les amorceurs utilisés sont des acides de Lewis et des composés mixtes du type R_3 Al-MXn, dans lesquels R_3 = Et_3, Et_2 Cl et M = Ti, Sn. Pour obtenir des taux de conversion acceptables il est nécessaire d'opérer à des températures supérieures à 50°C.

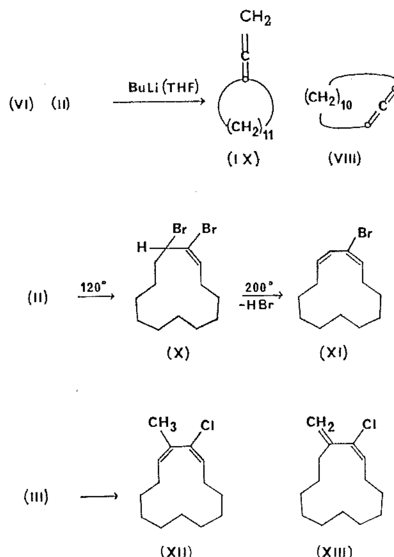
Les gem-dihalocyclopropanes possèdent une insaturation partielle, inégalement répartie sur le cycle par suite de l'effet électroattracteur de l'halogène. Cette propriété a permis des polymérisations par processus cationique et par catalyse hétérogène de Ziegler-Natta [1]. Des gem-dihalobicyclo-[10.1.0] alcanes ont été synthétisés et leur polymérisation étudiée dans le but de mettre en évidence les effets de leur encombrement stérique.



(I)	R = H	X = Cl	(V)	X = Cl	
(II)	R = H	X = Br	(VI)	X = Br	
(III)	R = CH_3	X = Cl	(VII)	X = H	
(IV)	R = CH_3	X = Br			

Les monomères ont été préparés par addition de dihalocarbènes sur le cyclododécène, le méthyl-1 cyclododécène et le méthylène cyclododécane. Ceci conduit respectivement aux dihalo-13.13 bicyclo-[10.1.0] tridécane (I) et (II), méthyl-1 dihalo-13.13 bicyclo-[10.1.0] tridécane (III) et (IV), dihalo-1.1 spiro-[2.11] tétradécane (V) et (VI). Le méthylène-cyclododécane est préparé à partir de la cyclododécanone par réaction de Wittig [2]; son isomérisation provoquée par l'acide paratoluènesulfonique conduit quantitativement au méthyl-1 cyclododécène [3]. Les carbènes sont obtenus par α-élimination basique sur les haloformes en présence de tertioamylate de sodium [4]; l'addition *in situ* sur l'alcène se fait extemporanément.

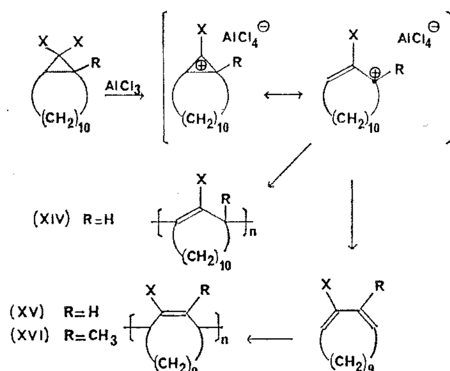
Les gem-dihalocyclopropanes constituent des intermédiaires intéressants; en effet, la réduction du spiranne (VI) par Na/CH_3OH ([5]) donne le spiro-[2.11] tétradécane (VII), déjà préparé par réaction de Simmons et Smith sur le méthylènecyclododécane ([6]). La structure de (VII) a été confirmée par l'étude spectrographique en RMN : deux pics à, respectivement $\delta = 0{,}15.10^{-6}$ et $1{,}35.10^{-6}$, correspondant aux protons cyclopropaniques et à ceux du grand cycle ont été observés. Le butyllithium (milieu THF) attaque ([7]) les composés (II) et (VI), et conduit aux allènes corres-



pondants : cyclotridécadiène-1.2 (VIII) et vinylidènecyclododécane (IX). En spectrographie de RMN le pic caractéristique des protons alléniques apparaît bien à $\delta = 5.10^{-6}$. L'ouverture du cycle en C_3 a été réalisée par simple thermolyse et le réarrangement en structures halogénoallyliques ou diéniques correspond à un agrandissement de cycle. Le composé (II) donne le dibromo-2.3 cyclotridécène (X) par chauffage à 120°C, composé caractérisé en RMN par les pics à $\delta = 6.10^{-6}$ du proton vinylique et $\delta = 4{,}6.10^{-6}$ du proton —CHBr—. Par thermolyse prolongée à 200°C, le composé (X) subit une déhydrohalogénation conduisant au bromo-2 cyclotridécadiène-1.3 (XI); dans ce dernier cas, les protons vinyliques apparaissent en RMN sous forme d'un multiplet entre $5{,}3.10^{-6}$ et 6.10^{-6}. De la même façon, le dérivé méthylé (III) donne le méthyl-2 chloro-3 cyclotridécadiène-1.3 (XII) et le méthylène-3 chloro-2 cyclotridécène-1 (XIII). Ces deux composés ont pu être isolés et identifiés en spectrographie infrarouge et RMN, en particulier par la présence de pics à $\delta = 1{,}85.10^{-6}$ et $5{,}6\text{-}6{,}5.10^{-6}$, correspondant aux protons du méthyle sur carbone insaturé

et aux protons vinyliques, en ce qui concerne (XII), et à $4{,}9.10^{-6}$ correspondant aux protons exométhyléniques pour (XIII). Une thermolyse prolongée provoque la formation d'oligomères de structure non définie.

La polymérisation, par processus cationique et catalyse hétérogène des monomères (I), (II), (III) et (IV) a été étudiée. Avec $AlCl_3$, $TiCl_4$, $SnCl_4$, ... dans le chlorure de méthylène, les taux de conversion sont appréciables à partir de 50°C. Ils sont de l'ordre de 25 à 35 % pour une température de 80°C et un temps de réaction de 24 h. Le degré de polymérisation moyen est voisin de 10. En ce qui concerne (I) et (II), les données microanalytiques révèlent la présence d'un halogène par motif, en accord avec les résultats précédemment obtenus lors de la polymérisation des gem-dihalocyclopropanes ([8]). L'étude en RMN et en infrarouge montre la présence d'une double liaison halogénée. Cependant, contrairement à ce qui a été observé lors de la polymérisation de monomères analogues dont le cycle principal comporte 5, 6, 7 et 8 carbones ([9]), il n'y a pas apparition des bandes caractéristiques d'un groupement méthyle sur carbone saturé. Le mécanisme proposé consiste en une ouverture du cyclopropane et formation d'un carbocation allylique, nouveau centre actif; la polymérisation conduirait à un enchaînement 1,3 de structure (XIV). Le carbocation précédent peut, par déprotonation, former un halogénodiène qui polymérise en 1,4 pour donner (XV). Les deux unités monomères proposées sont en accord avec les données spectrographiques.



Pour les monomères (III) et (IV), la RMN donne un pic à $\delta = 1{,}7.10^{-6}$, correspondant aux protons de méthyle sur carbone insaturé; ceci exclut donc l'enchaînement 1,3 et il faut admettre la formation d'un intermédiaire diénique qui polymérise en 1,4 pour conduire à un polymère de structure (XVI). Afin de confirmer cette hypothèse, le méthyl-2 chloro-3 cyclotridécadième-1.3 (XII), obtenu par thermolyse de (III) a pu être effectivement polymérisé dans les conditions décrites ci-dessus. La spectrographie

montre que les deux polymères en question sont identiques au point de vue structural.

Les composés bicycliques (I), (II), (III) et (IV) ont été également polymérisés par les systèmes mixtes R_3Al-MXn (R = Et_3, Et_2Cl et MXn = $TiCl_4$, $SnCl_4$), dans le *n*-hexane. Là encore, le facteur température est déterminant et les meilleurs taux de conversion sont observés pour des températures comprises entre 50 et 80°C. Les microdéterminations analytiques et la spectrographie infrarouge et RMN permettent de conclure à une polymérisation du type 1,3, le motif monomère ayant une structure (XV).

L'étude de la polymérisation des gem-dihalobicyclo-[10.1.0] alcanes complète les travaux réalisés sur des composés homologues purement hydrocarbonés ([10]) et confirme la réactivité du système gem-dihalocyclopropanique vis-à-vis des amorceurs de polymérisation.

(*) Séance du 22 novembre 1971.

([1]) C. P. PINAZZI, A. PLEURDEAU et J. C. BROSSE, *Comptes rendus*, 266, Série C, 1968, p. 1032 et 1278; 270, série C, 1970, p. 401.

([2]) G. WITTIG et U. SCHOLLKOPF, *Chem. Ber.*, 87, 1954, p. 1318.

([3]) A. C. COPE, D. AMBROS, E. GIGANEK, C. F. HOWELL et Z. JACURA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 1750.

([4]) VON DOERING et A. K. HOFFMANN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 6162; J. HINE et S. J. EHRENSON, *Ibid.*, 80, 1958, p. 824.

([5]) S. WINSTEIN et J. SONNENBERG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 3240.

([6]) J. C. BROSSE, Travaux non publiés.

([7]) W. R. MOORE et H. R. WARD, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 4179.

([8]) *Cf.* ([1]).

([9]) A. PLEURDEAU, Travaux non publiés.

([10]) C. P. PINAZZI, J. C. BROSSE, J. BROSSAS et A. PLEURDEAU, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 443.

Laboratoire
de Chimie organique
macromoléculaire,
route de Laval,
72-Le Mans,
Sarthe.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Processus de réorientation par sauts dans des orientations discrètes d'un vecteur attaché à une molécule.* Note (*) de M. **Jean Brondeau**, présentée par M. Georges Champetier.

Un modèle de réorientation par sauts dans des directions discrètes d'un vecteur porté par une molécule permet de relier simplement la moyenne d'une grandeur ne dépendant que de ce vecteur aux grandeurs caractérisant le modèle. Cette étude peut s'appliquer au calcul des fonctions de corrélation de rotation en phase condensée.

Le calcul de la moyenne d'une grandeur $C(t)$ ne dépendant que de la connaissance d'un vecteur $\vec{u}(t)$, rigidement lié à une molécule, peut être divisé en deux parties de la manière suivante :

— évaluation de la probabilité d'avoir n sauts entre l'instant initial et l'instant t, notée $P_n(t)$;

— calcul des probabilités qu'a le vecteur $\vec{u}$ de se trouver dans la direction i au bout de n sauts, notées T_i^n [avec $1 < i < r$, où r est le nombre total de directions que peut prendre le vecteur $\vec{u}(t)$].

La valeur moyenne de $C(t)$ s'écrit alors :

$$\langle C(t) \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{i=1}^{r} P_n(t)\, T_i^n\, C^i, \tag{1}$$

C^i étant la valeur de la grandeur C quand $\vec{u}$ a l'orientation i.

Les hypothèses relatives à notre modèle sont les suivantes :

1° Le processus de réorientation est stationnaire.

2° Il ne se produit pas plus d'un saut pendant un intervalle de temps élémentaire.

3° La durée du saut est négligeable devant celle pendant laquelle le vecteur $\vec{u}(t)$ reste immobile. L'inertie de la molécule et le phénomène de libration (¹) ne sont pas pris en compte. En conséquence, le modèle ne pourra être appliqué qu'aux domaines de fréquences où ces phénomènes n'interviennent pas.

4° La molécule conserve la mémoire des chocs reçus depuis la fin d'un saut, elle perd au début du saut suivant.

5° Le vecteur $\vec{u}(t)$ peut sauter d'une orientation dans les $r-1$ autres, cette hypothèse est plus générale que celle des sauts simples où le vecteur $\vec{u}(t)$ passe d'une orientation à une orientation voisine uniquement.

6° L'environnement d'une molécule est traité en moyenne, donc le vecteur $\vec{u}$ a une probabilité a_i^j de sauter de la direction j dans la direction i et la même probabilité, de la direction i dans la direction j, soit

$$a_i^j = a_j^i. \tag{2}$$

7° Les directions possibles pour le vecteur $\vec{u}(t)$ sont choisies de manière que leur ensemble puisse être transformé en lui-même par des rotations simples, éléments des groupes ponctuels de symétrie et qu'il existe au moins une de ces rotations qui transforme la direction numérotée 1 en en n'importe laquelle des $r - 1$ autres. Il n'est alors pas nécessaire de faire la moyenne sur les directions initiales, donc :

$$T_i^0 = \delta_{1i} \tag{3}$$

(*δ_{ij} est le symbole de Kronecker*).

Calcul des $P_n(t)$. — Pour calculer la probabilité $P_n(t)$ d'avoir n sauts au bout du temps t, introduisons la densité de probabilité de temps de saut $f(t)$. La quantité $f(t)\,dt$ est la probabilité d'avoir un saut et un seul (processus élémentaire) entre les instants t et $t + dt$ si un saut s'est achevé à l'instant 0 et qu'il n'y en a pas eu entre l'instant 0 et l'instant t.

Pour des raisons de commodité d'écriture, la définition de $f(t)$ est étendue aux temps négatifs par

$$f(t) = 0, \qquad t < 0. \tag{4}$$

La fonction $f(t)$ est nécessairement normée.

On peut démontrer [2] que la probabilité d'avoir au moins n sauts entre l'instant 0 et l'instant t est

$$F_n(t) = [Y \star f^{*n}](t), \tag{5}$$

f^{*n} étant la $n^{\text{ième}}$ puissance de convolution de f. Il en résulte que

$$P_n(t) = F_n(t) - F_{n+1}(t) = [(Y - Y \star f) \star f^{*n}](t). \tag{6}$$

L'égalité subsiste entre les transformées de Laplace :

$$\mathcal{L}[P_n](p) = \frac{1 - L(p)}{p}[L(p)]^n. \tag{7}$$

Cas du processus markovien. — Pour un processus markovien, la probabilité de ne pas avoir de sauts $P_0(t)$ vérifie l'équation fonctionnelle [3] :

$$P_0(t + \sigma) = P_0(t)\,P_0(\sigma). \tag{8}$$

La distribution $f(t)$ correspondant à la probabilité $P_0(t)$ vérifiant cette équation est

$$f(t) = \frac{1}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}}, \tag{9}$$

d'où

$$P_n(t) = \frac{1}{n!}\left(\frac{t}{\tau}\right)^n e^{-\frac{t}{\tau}} \tag{10}$$

qui est la loi de Poisson. Dans les modèles de réorientation par sauts angulaires, c'est l'hypothèse la plus généralement utilisée ([4]).

Calcul des probabilités T_i^n. — Soit T^n le vecteur $\{T_1^n, \ldots, T_r^n\}$ et A la matrice de probabilité, tous les vecteurs T^n se déduisent du vecteur T^0 par la relation

$$T^n = [A]^n T^0. \tag{11}$$

La matrice A est symétrique et réelle, donc diagonalisable

$$A = Q \Delta {}^tQ. \tag{12}$$

La relation (1) devient

$$\langle C(t) \rangle = [Y - Y \star f](t) \star {}^tC\, Q\, (I\,\delta(t) - f(t)\,\Delta)^{*-1}\, {}^tQT^0, \tag{13}$$

${}^tC$ est le vecteur ligne $\{C^1, C^2, \ldots, C^r\}$ ([5]).

En utilisant la relation (7), la relation (13) donne par transformation de Laplace :

$$\mathcal{L}[\langle C(t) \rangle](p) = \frac{1}{p}[1 - L(p)]\, {}^tC\, Q\, (I - L(p)\,\Delta)^{-1}\, {}^tQT^0. \tag{14}$$

On peut montrer ([2]) que cette relation se simplifie en :

$$\mathcal{L}[\langle C(t) \rangle](p) = \frac{1}{p}[1 - L(p)] \sum_{l=1}^{r} \frac{k_l}{1 - \lambda_l L(p)}, \tag{15}$$

avec

$$-1 < \lambda_l < 1 \quad \text{et} \quad \sum_{l=1}^{r} k_l = 1. \tag{16}$$

Les paramètres k_l et λ_l ne sont fonction que du choix des directions et des probabilités de saut a_i^j.

La relation (15) permet d'exprimer simplement la transformée de Laplace de la moyenne d'une grandeur ne dépendant que de l'orienta-

tion d'un vecteur porté par une molécule en fonction de la transformée de Laplace de la distribution de temps de saut.

Ce modèle est donc adapté à l'évaluation des fonctions de corrélation de rotation.

(*) Séance du 10 janvier 1972.

(1) C. Brot, *J. Phys.*, 12 (6), 1957, p. 570-586.
(2) J. Brondeau (à paraître).
(3) B. V. Gnedenko, *The theory of probability*, Chelsea, 4e édit., New-York, 1967.
(4) E. N. Ivanov, *Soviet Physics J. E. T. P.*, 18, 1964, p. 1041-1045.
(5) Si les composantes C^i dépendent de l'orientation du réseau des r directions par rapport à un repère fixe, il est alors nécessaire de les remplacer par leur moyenne sur les orientations du réseau.

Équipe de Recherche associée au C. N. R. S. n° 22,
Laboratoire de Chimie théorique,
Université de Nancy I,
Case officielle n° 72,
54-*Nancy* 01,
Meurthe-et-Moselle.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Sur le calcul des déplacements chimiques des protons liés à un système conjugué. Application de la méthode de Hückel autocohérente* $\omega' \omega'' \beta$ (MHAC $\omega' \omega'' \beta$). Note (*) de MM. **Abdou Boucekkine** et **José Gayoso**, présentée par M. Henri Normant.

1. Introduction. — Si un noyau possède un spin, l'énergie d'interaction de ce spin avec un champ magnétique est quantifiée. Un tel système pourra s'exciter après absorption d'un photon de fréquence appropriée. C'est le phénomène de résonance magnétique nucléaire (RMN). Si seul le spin du noyau était en jeu, tous les protons d'une molécule devraient résonner à la même fréquence; ce qui ne correspond pas au phénomène observé. En fait, le champ qui s'exerce réellement sur un proton diffère du champ incident $\mathcal{H}$ et s'exprime en fonction de $\mathcal{H}$ selon la relation $\mathcal{H}' = (\mathrm{I} - \sigma)\,\mathcal{H}$; dans laquelle σ représente le tenseur d'écran. Ce tenseur est déterminé par l'environnement électronique du proton considéré. Dans les molécules conjuguées planes les différences, existant entre les fréquences d'absorption des divers protons, dépendent essentiellement de la structure électronique du système Π et de la situation qu'occupent les protons par rapport à ce système. Mac Weeny a proposé en 1958 [(1), (2a)] une technique de calcul basée sur la méthode de Hückel (MH) et permettant d'évaluer la part qui, dans la contribution du système Π à l'effet d'écran revient à l'existence de cycles. Nous procèderons, dans cette Note, à une reformulation de la méthode de Mac Weeny et à une prise en compte plus complète de l'effet d'écran dû aux électrons Π. Nous substituerons à la MH la MHAC $\omega' \omega'' \beta$ [(3), (4)] et appliquerons le procédé à une série étendue de molécules.

2. Tenseur d'écran et déplacement chimique. — Le système Π sera supposé soumis à l'action d'un champ magnétique extérieur $\mathcal{H}$ et à celle d'un dipôle magnétique μ parallèle à $\mathcal{H}$ et situé sur le proton dont on désire obtenir le déplacement chimique. Les orbitales moléculaires (OM) seront construites à l'approximation CLOA, sur une base d'orbitales atomiques invariantes de Jauge (OAIJ) (2b). Les recouvrements entre OAIJ seront négligés. Si les termes de Jauge sont simplifiés au moyen de l'approximation introduite par London (5), et si l'on tient compte de la symétrie des OA 2 *pz*, les éléments de la matrice hamiltonienne prennent la forme

$$(1)\quad \mathrm{H}_{lm} = \eta_{lm}\left[\mathrm{H}^0_{lm} - \frac{ie\hbar}{mc}\langle\varphi_l\,|\,(\mathrm{A}^\mu - \mathrm{A}^\mu_m)\,\nabla\,|\,\varphi_m\rangle + \frac{e^2}{2\,mc^2}\langle\varphi_l\,|\,(\mathrm{A} - \mathrm{A}_m)^2\,|\,\varphi_m\rangle\right],$$

$$(2)\quad \begin{cases} \eta_{lm} = \exp\left[\dfrac{ie}{\hbar e}\,s_{lm}\,(\mathcal{H} + \mu\, r_{lm})\right], \qquad r_{lm} = \dfrac{1}{\mathrm{R}_l^3} + \dfrac{1}{\mathrm{R}_m^3} \\ \mathrm{A} = \dfrac{1}{2}\mathcal{H} \wedge r + \dfrac{\mu \wedge r}{\mathrm{R}^3} = \mathrm{A}^{\mathcal{H}} + \mathrm{A}^\mu. \end{cases}$$

Dans les expressions (2), A est le potentiel vecteur, R le module du vecteur r associé à la position de l'électron et s_{lm} l'aire algébrique du triangle formé par l'origine avec les atomes l et m; R_l et R_m sont les modules des vecteurs repérant ces deux atomes. Si l et m ne sont pas chimiquement liés l'élément H_{lm} ne sera pas pris en compte. Les éléments H^0_{lm} correspondant au système II non perturbé seront ceux de la MHAC $\omega' \omega'' \beta$ [(3), (4)]. Les deuxième et troisième termes du second facteur de (1) n'ont, à notre connaissance, fait l'objet, dans le cadre de Hückel, d'aucun examen antérieur à ce mémoire. Dans ce travail, nous introduirons le terme contenant $(A - A_m)^2$; celui qui ne dépend que de μ sera par contre, négligé. Le choix d'un potentiel vecteur ayant la forme (2) conduit, selon l'expression (1) à une matrice (H_{lm}) non hermitique; ce défaut peut être corrigé en ne gardant que la partie hermitique de cette matrice. L'équation séculaire peut être simplifiée au moyen d'un changement de base à matrice unitaire [(4), (6)]. A l'issue d'une telle transformation le nombre de η_{lm} différant de l'unité dans l'une des parties triangulaires de la matrice hamiltonienne, est égal au nombre de cycles présents dans la molécule. Ces éléments sont alors donnés par les relations

$$\text{(3)} \qquad \eta_{st} = \exp\left[\frac{ie}{\hbar c}(S_{st}\,\mathcal{H} + R_{st}\,\mu)\right], \qquad S_{st} = \sum_{st} s_{st}, \qquad R_{st} = \sum_{st} s_{st}\, r_{st},$$

dans lesquelles les sommations portent sur le circuit fermé par la liaison *st* et décrit dans le sens qui va de *s* vers *t*. S_{st} représente alors la surface algébrique du cycle complété par la liaison *st*. L'énergie E de l'ensemble système II-dipôle magnétique comprend l'énergie du dipôle dans le champ $\mathcal{H}$ et celle E_π, du système II soumis à $\mathcal{H}$ et au champ créé par μ; les éléments σ_{lk} de σ s'obtiendrons en dérivant E_π par rapport aux composantes μ_l et $\mathcal{H}_k$ des vecteurs μ et $\mathcal{H}$

$$\text{(4)} \qquad E = \left[E^0_\pi - \frac{1}{2}\mathcal{H}^+ \chi\, \mathcal{H} + \mu^+ \sigma\, \mathcal{H}\right] - \mu^+ \mathcal{H}$$
$$= E_\pi - \mu^+ \mathcal{H} \rightarrow \sigma_{lk} = \left[\frac{\partial^2 E_\pi}{\partial \mu_1\, \partial \mathcal{H}_k}\right]_{\mu_1 = 0,\, \mathcal{H}_k = 0}.$$

Les susceptibilités χ n'interviennent pas dans notre travail; par ailleurs, seule sera prise en compte la trace du tenseur σ. E_π est la somme des énergies e_i des OM occupées. Les énergies e_i seront déterminées à partir des valeurs propres et vecteurs propres $\{e^0_i, c^0_i\}$ de l'hamiltonien H^0, représentant le système en l'absence de champ. La différence $H - H_0$, H étant définie par les éléments matriciels donnés en (1), sera considérée comme l'opérateur associé à la perturbation. Il est possible de montrer que seules les corrections e^1_i et e^2_i du premier et du second ordre contribuent aux composantes

du tenseur d'écran. Celles-ci sont données par les expressions

$$(5)\quad \sigma_{kk} = \sigma^{L}_{kk} + \delta_{kz}\,\beta_0\,\bar{\sigma}^c = \sum_l q_l\, j^k_{ll} + \sum_{lm} p_{lm}\,(j^k_{lm} + j^k_{ml}) - 2\left[\frac{e}{\hbar c}\right]^2 \beta_0\,\delta_{kz}$$
$$\times\left[\sum_{st} f_{st}\, p_{st}\, S_{st}\, R_{st} + \frac{1}{2}\sum_{st}\sum_{s't'} f_{st}\, f_{s't'}\, \overline{\Pi}_{st,s't'}\,(S_{st}\, R_{s't'} + S_{s't'}\, R_{st})\right],$$

$$(6)\quad \begin{cases} j^k_{lm} = \dfrac{e^2}{2\,mc^2}\langle \varphi_l \,|\, [U_k \wedge (r - r_m)]\,[U_k \wedge (r\,R^{-3} - r_m\,R_m^{-3})] \,|\, \varphi_m\rangle; \\ \delta_{k\neq z} = 0, \qquad \delta_{zz} = 1. \end{cases}$$

dans lesquelles q_l et p_{lm} sont les densités électroniques et les ordres de liaison II et $\overline{\Pi}_{st,s't'}$ les polarisabilités imaginaires [(1), (2c)] exprimées en unités $1/\beta_0$; f_{st} représente, en unités β_0, l'intégrale d'échange obtenue à l'autocohérence pour la liaison *st*. Les vecteurs unitaires du trièdre attaché au proton sont désignés par U_k. Dans l'expression (5) l'indication *ml* porte sur toutes les liaisons chimiques effectives alors que *st* et *s't'* ne concernent que les liaisons complétant des cycles. Les intégrales j^k_{lm} décroissent en $1/R$, si bien que seuls devraient être importants, dans les deux premières sommes de (5), les termes mettant en jeu le carbone *r* lié au proton considéré et les carbones *s* et *t* voisins de *r*. σ^L_{kk} peut donc être considérée comme une contribution locale au tenseur d'écran. Le second terme $\sigma^c = \beta_0\,\bar{\sigma}^c$ n'apparaît que dans la composante σ_{zz} et s'annule si le système II ne contient pas de cycles; nous l'appelerons donc terme de cycle. Ce terme de cycle devrait entraîner une forte anisotropie du tenseur σ perpendiculairement au plan de la molécule. Pour comparer les résultats théoriques aux mesures faites en solution, il sera nécessaire de substituer aux composantes σ_{kk} leur moyenne arithmétique $\bar{\sigma}$. Si seuls sont retenus les termes les plus importants des deux premières sommes de (5) le déplacement chimique, par rapport aux protons du benzène prend la forme théorique

$$(7)\quad \tau_r = \bar{\sigma}_r - \bar{\sigma}_0 = a\,(1 - q_r) + b\,(2 - q_s - q_t) + d\,(F_r - F_0) + \beta_0\left[\frac{1}{3}(\bar{\sigma}^c_r - \bar{\sigma}^c_0)\right].$$

Dans l'expression (7), F_r est l'indice de valence libre du carbone *r* lié au proton considéré; σ_0, F_0 et $\bar{\sigma}^c_0$ sont les valeurs que prennent σ_r, F_r et $\bar{\sigma}^c_r$ dans le cas du benzène. Des termes locaux, du même type que ceux contenus dans (7), ont déjà été introduits par divers auteurs [(7), (8)], afin de tenir compte de la polarisation de la liasion C—H. Un tel effet se situe, du moins partiellement, au niveau du système Σ. Les contributions locales discutées dans ce travail sont d'origine II et ne semblent pas avoir été mises en évidence antérieurement à cette Note. Dans la mesure où les paramètres *a*, *b*, *d* et β_0 seront déterminés à partir des τ_r mesurés, la relation (7) prendra automatiquement en compte les deux types de contributions locales.

3. CALCUL DES DÉPLACEMENTS CHIMIQUES ET DISCUSSION. — Les coefficients a, b, d et β_0 de la relation (7) ont été déterminés au moyen de la méthode des moindres carrés à partir des q_r, F_r et $\overline{\sigma}_r^c$ calculés et des τ_r expérimentaux de 54 protons appartenant à une série de molécules très diverses. Les géométries ont été idéalisées au moyen de polygones réguliers de 1,4 Å de côté. La longueur 1,08 Å a été attribuée à toutes les liaisons C—H Nous avons ensuite correlé les déplacements chimiques mesurés avec les valeurs de τ_r issues de la méthode des moindres carrés.

TABLEAU (*)

	a (10^{-6})	b (10^{-6})	d (10^{-6})	β (10^{12} ergs)	ρ	ε (10^{-6})
MH	—4,233	—0,942	—1,785	—1,336	0,777	0,236
MHAC ω' ω'' β...	—6,232	—1,414	—3,871	—1,417	0,903	0,167

(*) Molécules concernées : Cycles réguliers chargés à 5, 7, 8 et 9 carbones ([9]); benzène, naphtalène, anthracène, phénanthrène, pyrène, 1.2-benzanthracène, chrysène ([10]); fluoranthène, benzo-(ghi) fluoranthène, acénaphtylène ([11]), azulène, acépléiadylène ([12]).

Les coefficients de corrélation ρ et les écarts moyens ε, donnés dans le tableau, montrent que la MHAC ω' ω'' β s'inscrit en nette amélioration par rapport à la MH. Tous les termes de ([7]) apportent une amélioration à la correlation; les contributions en $(1 - q_r)$ et $\overline{\sigma}_r^c$ restent, cependant déterminantes. Signalons enfin que les termes de cycle σ_r^c, souvent considérés comme un critère d'aromaticité ([9]), diminuent lorsqu'on substitue la MHAC ω' ω'' β à la MH. La MH surestime la délocalisation et l'aromaticité. La MHAC ω' ω'' β tend donc, ici comme en d'autres domaines [([3]), ([4]), ([6])] à corriger un tel défaut.

(*) Séance du 10 janvier 1972.

([1]) MAC WEENY, *Mol. Phys.*, 1, 1958, p. 311.
([2]) J. D. MEMORY, *Quantum theory of magnetic Resonance Parameters*, Mc Graw-Hill, New-York, 1968 : (*a*) p. 118; (*b*) p. 87; (*c*) p. 120.
([3]) J. GAYOSO, J. C. ANDRIEUX et V. HÉRAULT, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 1631.
([4]) J. GAYOSO, *J. Chim. Phys.*, 68, 1971, p. 1091 et 1096.
([5]) F. LONDON, *J. Phys. Rad.*, 8, 1937, p. 397.
([6]) J. GAYOSO et A. BOUCEKKINE, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 184.
([7]) G. FRAENKEL et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 5846.
([8]) S. ODIOT et F. TONNARD, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1181.
([9]) G. M. BADGER, *Aromatic Character and aromaticity*, Cambridge, 1969, p. 61 et 68.
([10]) C. W. HAIGH et R. MALLION, *Mol. Phys.*, 18, 1970, p. 751.
([11]) M. L. HEFFERNAN, A. J. JONES et P. J. BLACK, *Aust. J. Chem.*, 20, 1967, p. 589.
([12]) T. SCHAEFER et W. G. SCHNEIDER, *Can. J. Chem.*, 41, 1963, p. 966.

Faculté des Sciences,
Département de Chimie,
2, rue Didouche-Mourad,
Alger, Algérie.

CHIMIE DE COORDINATION. — *Préparation et propriétés d'un cyanure mixte de cuivre* (I) *et* (II). Note (*) de MM. **Charles Kappenstein** et **René Hugel**, transmise par M. Fernand Gallais.

Un cyanure complexe de cuivre (I) et de cuivre (II) a été préparé par action d'une solution de tétracyanocuprate (I) de potassium sur une solution de sulfate cuivrique. L'analyse et les mesures de susceptibilité magnétique permettent de lui attribuer la composition $Cu^{II} Cu^{I}_{2} (CN)_4$, 5 H_2O compatible avec la déshydratation et la décomposition thermique.

L'action de cyanure de potassium sur une solution d'un sel cuivrique donne, après décomposition des produits intermédiaires, un précipité de cyanure cuivreux CuCN. La nature des composés intermédiaires est complexe car il se forme des mélanges insolubles qui se décomposent spontanément avec départ de cyanogène. Le *Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie* [1] signale la formation de cyanures mixtes de cuivre (I) et (II) : 2 CuCN, $Cu(CN)_2$, 5 H_2O (Rammelsberg, 1837) et 4 CuCN, $Cu(CN)_2$, H_2O (Dufau, 1853). Une des difficultés d'étude de cette réaction est due à la formation de cyanogène (c'est une des méthodes de préparation de ce gaz au laboratoire) qui doit certainement réagir avec les réactifs et composés formés. Pour restreindre cette difficulté, nous avons fait réagir la solution cuivrique, non pas avec le cyanure de potassium, mais avec un cyanure complexe de cuivre (I), le tétracyanocuprate (I) de potassium $K_3[Cu(CN)_4]$, de façon à limiter la formation de cyanogène en amenant dès le départ de la réaction une partie du cuivre au degré d'oxydation I.

Préparation et dosage. — La réaction, dégageant encore un peu de cyanogène, est réalisée dans une hotte bien ventilée. A une solution aqueuse de sulfate cuivrique (12,5 g dans 100 ml) on ajoute lentement et en agitant continuellement, une solution de tétracyanocuprate (I) de potassium $K_3[Cu(CN)_4]$ (7,1 g dans 50 ml, soit un rapport initial $Cu^{II}/Cu^{I} = 2$). On obtient d'abord un précipité vert-brun et l'agitation est maintenue jusqu'à ce que la couleur du précipité se stabilise au vert clair. Après filtration et plusieurs rinçages à l'eau distillée, le précipité est séché à l'air jusqu'à poids constant (3 à 4 jours). Toutes les solutions sont à une température voisine de 15°C.

A partir des quantités ci-dessus, nous avons obtenu 13,9 g de solide vert clair, d'aspect amorphe, contenant beaucoup d'eau; après séchage à l'air pendant 3 jours, il n'en restait plus que 7,5 g.

Analyse. — Le cuivre est dosé par l'E. D. T. A. après oxydation du solide par l'acide nitrique. Le carbone, l'azote et l'eau sont dosés par microanalyse. Une analyse au photomètre de flamme montre que le potassium n'est présent qu'à l'état de traces. Les tests des ions sulfates sont négatifs.

D'où la formule globale $Cu_3(CN)_4$, $5\,H_2O$. La couleur du composé obtenu ainsi que sa stœchiométrie indiquent qu'une partie du cuivre total se trouve encore au degré d'oxydation + II, c'est-à-dire sous forme cuivrique, et donc qu'il s'agit d'un cyanure mixte de cuivre (I) et (II).

	% Cu	% C	% H_2O	% N
Trouvé (*a*)	49,9 ± 0,4	12,42 ± 0,30	25,2 ± 1	14,6 ± 0,3
Trouvé (*b*)	49,9 ± 0,4	12,67 ± 0,30	23,9 ± 1	14,8 ± 0,3
Calculé pour $Cu_3(CN)_4$, $5\,H_2O$	49,54	12,49	23,41	14,56

Étude magnétique. — La susceptibilité molaire des sels cuivriques ne présentant que de faibles variations pour les sels simples, une étude magnétique permet de différencier les deux types de cuivre, et par conséquent de déterminer le rapport Cu_{total}/Cu^{II}.

Connaissant le pourcentage total en cuivre du cyanure mixte préparé, la mesure de la susceptibilité spécifique permet de calculer la susceptibilité molaire rapportée à 1 Cu. Les valeurs obtenues sont nettement inférieures à celles du sulfate cuivrique ($\chi_M = 1510.10^{-6}$ u. é. m. C. G. S.), indiquant bien la présence simultanée de cuivre (I) et de cuivre (II) dans ce cyanure. Le rapport Cu_{total}/Cu^{II} est estimé en prenant comme référence le sulfate cuivrique. Les résultats obtenus sont les suivants (en u. é. m. C. G. S.) :

Susceptibilité spécifique	Susceptibilité molaire (pour 1 Cu)	Rapport
$(3,84 \pm 0,08).10^{-6}$	$(4,88 \pm 11).10^{-6}$	3,09
$(3,91 \pm 0,08).10^{-6}$	$(4,98 \pm 11).10^{-6}$	3,03

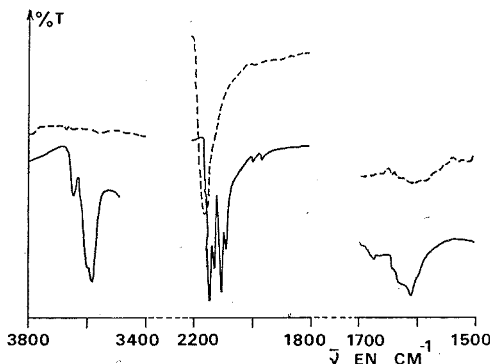
On a donc 1 Cu (II) pour 2 Cu (I), ce qui corrobore l'analyse et permet de préciser la formule brute : $Cu^{II}Cu^{I}_2(CN)_4$, $5\,H_2O$.

Le spectre infrarouge a été enregistré en utilisant la méthode du gachis au nujol. On remarque les bandes du groupement H_2O à 3 650, 3 595 et 1615 cm^{-1}, et les bandes de vibration du groupement CN à 2145, 2132, 2108 et 2 090 cm^{-1} (*fig.*, courbe en trait continu).

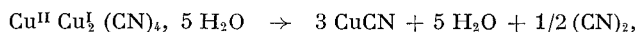
Le cliché de diffraction de rayons X sur poudre montre que le composé, malgré son aspect macroscopique amorphe, est bien cristallisé.

Déshydratation et étude thermogravimétrique. — En mettant le produit sous vide, à température ordinaire pendant 20 h, on constate un changement de coloration du vert clair au brun foncé, et une perte de masse de 26 %. Le spectre infrarouge du produit obtenu (*fig.*, trait pointillé) ne présente plus les bandes caractéristiques du groupement H_2O, et une seule bande large apparaît à 2160 cm^{-1}. La perte de masse est donc due à un départ d'eau, avec formation du composé anhydre

$Cu^{II}Cu^{I}_2(CN)_4$; mais ce composé est instable, il a une odeur âcre alors que le cyanure hydraté est inodore; de plus, le paramagnétisme diminue notablement; il y a donc décomposition lente de ce cyanure avec réduction du cuivre (II) en cuivre (I), ce qui explique la perte de masse légèrement supérieure au pourcentage d'eau contenu dans le produit initial.



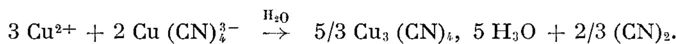
Une étude thermogravimétrique montre que ce produit se décompose avant 80°C, avec une perte de masse de 29,5 %, et formation de cyanure cuivreux, ce qui correspondrait à la réaction



$$Cu^{II}\,Cu^{I}_2\,(CN)_4,\ 5\,H_2O \rightarrow 3\,CuCN + 5\,H_2O + 1/2\,(CN)_2,$$

perte de masse théorique : 30,2 %.

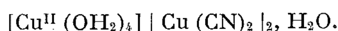
Discussion. — La formule de ce cyanure mixte de cuivre (I) et (II) est donc identique à celle déjà indiquée par Rammelsberg. Ce composé se forme lorsqu'on a un excès de cuivre (II) et l'équation globale de la réaction de préparation peut s'écrire :



$$3\,Cu^{2+} + 2\,Cu\,(CN)_4^{3-} \xrightarrow{H_2O} 5/3\,Cu_3\,(CN)_4,\ 5\,H_3O + 2/3\,(CN)_2.$$

Si le cuivre (II) n'est plus en excès, la réaction continue jusqu'à formation de cyanure cuivreux.

Lorsqu'on déshydrate ce composé, on constate qu'il se décompose avec réduction du cuivre (II); il est donc fort probable que les molécules d'eau (du moins quatre d'entre elles), se coordonnent autour du cuivre (II), alors que le cuivre (I) serait entouré par des ions cyanure; ceci expliquerait la stabilité du composé hydraté par rapport au cyanure mixte anhydre qui se décompose à température ordinaire; les molécules d'eau coordonnées autour du cuivre (II) le protégeraient vis-à-vis d'une réduction par les cyanures. Une formulation possible du composé serait alors :



$$[Cu^{II}\,(OH_2)_4]\,|\,Cu\,(CN)_2\,|_2,\ H_2O.$$

Ce composé s'apparente aux cyanoammines de cuivre (I) et (II), de formule $Cu_3(CN)_4(NH_3)_n$ avec $n = 2$, 3 et 4, composés récemment étudiés par Cooper et Plane [2] et Pavlenko et Sergeeva [[3], [4]]. Dans le cas du cyanure $Cu_3(CN)_4(NH_3)_4$, Cooper et Plane arrivent à une conclusion, comparable, en ce sens que les molécules d'ammoniac se coordonnent au cuivre (II), alors que les ions cyanure sont rattachés au cuivre (I). Par ailleurs, les résultats concernant la stabilité thermique du cyanure mixte sont comparables à ceux obtenus par Rammelsberg qui signale une décomposition en cyanure cuivreux à 100°C, mais diffèrent de ceux obtenus par Sergeeva et Pavlenko [4] : ces auteurs, étudiant la décomposition thermique de $Cu_3(CN)_4(NH_3)_3$, obtiennent en effet le cyanure anhydre $Cu_3(CN)_4$ de 260 à 390°C, ce qui indiquerait une stabilité bien plus grande.

(*) Séance du 17 janvier 1972.

(1) *Gmelin-Handbuch der Anorganischen Chemie*, Cu. B, II, 1961, p. 858-859.
(2) D. Cooper et R. A. Plane, *Inorg. Chem.*, 5, 1966, p. 677.
(3) L. I. Pavlenko et A. N. Sergeeva, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 14, 1969, p. 355.
(4) A. N. Sergeeva et L. I. Pavlenko, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 12, 1967, p. 1744.

Laboratoire de Chimie minérale I,
Faculté des Sciences,
Université de Reims,
B. P. n° 347,
51-*Reims, Marne.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Préparation et caractérisation de quelques « aluns anhydres » de sodium.* Note (*) de MM. **René Perret** et **Pierre Couchot**, présentée par M. Louis Néel.

Les sulfates doubles anhydres $NaM^{III}(SO_4)_2$ avec M^{III} = Al, Ga, Cr, V, Fe, Rh, possèdent une maille monoclinique de groupe spatial probable C 2/*m*, caractérisée par un rapport *a*/*b* des paramètres proche de 1,6 et un angle β voisin de 92°. Les résultats radiocristallographiques et spectroscopiques dans l'infrarouge montrent que ces composés sont isotypes du sulfate double de fer et potassium.

A notre connaissance, $NaAl(SO_4)_2$ et $NaCr(SO_4)_2$ sont les seuls « aluns anhydres » de sodium qui, dans la bibliographie, semblent avoir fait l'objet d'études radiocristallographiques : ces deux composés possèdent, d'après Cola ([1]), une maille orthorhombique contenant quatre groupements formulaires. En adoptant ce type de maille, l'un de nous a tenté d'indexer en première approximation, le diffractogramme de poudre de $NaFe(SO_4)_2$ ([2]). Cette indexation n'apparaît pas très satisfaisante et nous avons été amenés à reprendre cette étude.

Les aluns de sodium étudiés ont été préparés par synthèse directe à partir des sels solides, tout comme les solutions solides $Na_xK_{1-x}Fe(SO_4)_2$; sulfate(s) alcalin(s) et sulfate de l'élément trivalent, pris dans les proportions correspondant à la composition désirée, sont finement broyés, intimement mélangés puis chauffés en ampoules scellées sous vide pendant une vingtaine d'heures à 540°C ; toutefois, dans les deux cas de $NaV(SO_4)_2$ et $NaRh(SO_4)_2$, la température ne doit pas dépasser 350°C, mais la durée de chauffe s'en trouve augmentée. Un broyage suivi d'un recuit permet d'améliorer la cristallinité.

Les mélanges de $KFe(SO_4)_2$ et $NaFe(SO_4)_2$ sont en effet susceptibles de former, dans tout le domaine de concentration, une série continue de solutions solides $Na_xK_{1-x}Fe(SO_4)_2$ avec $0 \leq x \leq 1$; si l'on fait varier le pourcentage de sodium contenu dans différents échantillons, les diffractogrammes de poudre conservent tous même allure, avec un déplacement systématique des pics de diffraction selon la composition. La maille cristalline de $NaFe(SO_4)_2$ paraît donc appartenir au même type que celle de $KFe(SO_4)_2$ dont les paramètres de la maille monoclinique ont été déterminés par Hutton ([3]) sur le minéral naturel, la yavapaiite, et dont la structure a été établie par Graeber ([4]). Par analogie, nous avons pu indexer les diffractogrammes de poudre des solutions solides $Na_xK_{1-x}Fe(SO_4)_2$ et de $NaFe(SO_4)_2$. Nous donnons, comme exemple, l'indexation de $NaFe(SO_4)_2$ dans le tableau I. Nous avons rassemblé, dans le tableau II, les valeurs des paramètres de quelques solutions solides ;

TABLEAU I

Diffractogramme de poudre de $NaFe(SO_4)_2$

$\frac{I}{I_0}$	d_{obs}	$h\ k\ l$	d_{calc}	$\frac{I}{I_0}$	d_{obs}	$h\ k\ l$	d_{calc}
9...	7,17	0 0 1	7,176	4	2,090	0 2 2	2,092
3...	4,334	1 1 0	4,332			$\bar{2}$ 0 3	2,090
6...	4,008	2 0 0	4,008	2	2,062	2 2 1	2,062
10...	3,743	$\bar{1}$ 1 1	3,743	1	2,019	2 0 3	2,020
8...	3,674	1 1 1	3,675	<1	2,010	$\bar{3}$ 1 2	2,010
5...	3,557	$\bar{2}$ 0 1	3,558	4	2,004	4 0 0	2,004
9...	3,444	2 0 1	3,443	<1	1,949	$\bar{4}$ 0 1	1,950
8...	2,792	$\bar{1}$ 1 2	2,792			3 1 2	1,948
7...	2,736	1 1 2	2,735	1	1,911	4 0 1	1,911
7...	2,575	0 2 0	2,575	3	1,872	$\bar{2}$ 2 2	1,872
2...	2,423	0 2 1	2,423	3	1,838	2 2 2	1,838
8...	2,372	3 1 0	2,372	1	1,789	0 0 4	1,794
<1...	2,274	$\bar{3}$ 1 1	2,275	<1	1,778	$\bar{4}$ 0 2	1,779
2...	2,166	2 2 0	2,166	<1	1,752	0 2 3	1,752
2...	2,115	$\bar{1}$ 1 3	2,113	1	1,721	4 0 2	1,722

b reste pratiquement constant; *a* et β varient relativement peu; par contre la variation de *c*, notable, apparaît directement liée aux valeurs nettement différentes des rayons ioniques de K^+ (1,33 Å) et de Na^+ (0,97 Å). Ce résultat paraît conforme aux propriétés de la structure de $KFe(SO_4)_2$, constituée de chaînes infinies d'anions $n[Fe(SO_4)_2]^-$ séparées par des plans de cations monovalents pratiquement perpendiculaires à l'axe *c*. Les paramètres calculés pour $KFe(SO_4)_2$ sont tous légèrement supérieurs aux valeurs déterminées par Hutton.

TABLEAU II

Paramètres cristallins des solutions solides $Na_xK_{1-x}Fe(SO_4)_2$

x	*a*	*b*	*c*	β
0.............	$8,15_2$	$5,15_4$	$7,86_4$	94°48′
0,08...........	$8,15_2$	$5,15_4$	$7,81_3$	94 39
0,19...........	$8,14_8$	$5,15_2$	$7,73_3$	94 24
0,31...........	$8,14_1$	$5,15_2$	$7,67_2$	94 9
0,41...........	$8,13_1$	$5,15_1$	$7,58_5$	93 47
0,52...........	$8,11_6$	$5,15_0$	$7,52_6$	93 33
0,62...........	$8,10_4$	$5,15_0$	$7,45_2$	93 14
0,71...........	$8,08_7$	$5,14_9$	$7,38_3$	93
0,81...........	$8,07_0$	$5,14_9$	$7,31_9$	92 45
0,90...........	$8,05_0$	$5,14_7$	$7,24_4$	92 30
1.............	$8,02_2$	$5,14_8$	$7,18_1$	92 12

Les « aluns anhydres » de sodium suivants, $NaAl(SO_4)_2$, $NaGa(SO_4)_2$, $NaV(SO_4)_2$, $NaCr(SO_4)_2$ et $NaRh(SO_4)_2$ appartiennent également au système monoclinique, avec le groupe spatial probable C $2/m$. Une étude sur monocristaux, faite sur $NaAl(SO_4)_2$, aboutit au même résultat ([5]). Le tableau III regroupe les paramètres de ces composés ainsi que les densités expérimentales et les densités calculées avec deux groupements formulaires par maille; nous y avons joint les paramètres des autres sulfates doubles monocliniques actuellement connus $KFe(SO_4)_2$, $KV(SO_4)_2$ et $KSc(SO_4)_2$ [([3]), ([6])].

TABLEAU III

Paramètres cristallins des aluns anhydres monocliniques (C $2/m$)
(Z = 2)

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β	V (Å³)	Densité observé	Densité calculé
$NaAl(SO_4)_2$....	$7,89_8$	$5,04_1$	$7,10_3$	92°09′	280	2,85	$2,86_5$
$NaGa(SO_4)_2$...	$7,92_0$	$5,10_2$	$7,13_5$	92 32	288	3,25	$3,28_5$
$NaCr(SO_4)_2$....	$7,95_6$	$5,11_2$	$7,10_9$	92 18	289	3,01	$3,07_0$
$NaV(SO_4)_2$....	$8,01_4$	$5,16_3$	$7,14_4$	91 53	295	2,96	$2,99_0$
$NaFe(SO_4)_2$...	$8,02_2$	$5,14_9$	$7,18_1$	92 12	296	3,00	$3,04_0$
$NaRh(SO_4)_2$...	$7,92_1$	$5,12_7$	$7,13_4$	92 50	289	3,59	$3,65_0$
$KV(SO_4)$......	$8,16_4$	$5,14_8$	$7,87_0$	94 20	330	2,81	$2,84_0$
$KFe(SO_4)_2$....	$8,15_2$	$5,15_4$	$7,86_4$	94 48	329	2,88	$2,89_5$
$KSc(SO_4)_2$....	$8,49_1$	$5,26_0$	$7,97_2$	93 35	335	2,49	$2,58_5$

Les spectres d'absorption infrarouge des « aluns anhydres » de sodium ont été enregistrés dans le domaine où se situent les raies de vibration de l'ion sulfate, entre 400 et 1300 cm^{-1}; les positions et les intensités des pics observés ont été comparées à celles obtenues antérieurement pour les trois sulfates doubles de potassium monocliniques [([7]), ([8])], avec, comme référence, les fréquences et activités des modes de vibration de l'ion sulfate de symétrie T_d ([9]). Dans l'ensemble, ces spectres présentent de grandes analogies : la bande ν_1 (A_1) n'apparaît pas; il se produit une levée de dégénérescence sur les bandes ν_2 (E), ν_3 (F_2) et ν_4 (F_2); ν_2 (E), inactive en symétrie tétraédrique, éclate en deux ou trois bandes, ν_3 (F_2) et ν_4 (F_2) en trois ou quatre bandes; en général, les bandes de l'ensemble ν_3 sont très larges, les autres sont fines.

Deux spectres paraissent s'écarter, quelque peu de cette description, celui de $NaRh(SO_4)_2$ et surtout celui de $KV(SO_4)_2$ qui, avec seulement deux bandes pour les modes ν_3 et ν_4, se rapproche des spectres des aluns anhydres hexagonaux [([7]), ([8])].

Ces différents résultats montrent que les sulfates doubles anhydres de sodium étudiés appartiennent à la même famille monoclinique, qui corres-

pond à l'un des trois types cristallins, monoclinique, hexagonal et rhomboédrique, auxquels semblent appartenir tous les sulfates doubles « aluns anhydres » $M^{I} M^{III} (SO_4)_2$ étudiés jusqu'ici.

(*) Séance du 3 janvier 1972.

(1) M. Cola, *Gazz. Chim. Ital.*, 90, 1960, p. 220.
(2) J. Bernard et P. Couchot, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 209.
(3) C. O. Hutton, *Amer. Min.*, 44, 1959, p. 1105.
(4) E. J. Graeber, *8th International Congress of Crystallography*, Stony Brook, 1969.
(5) J. M. Manoli, Communication privée.
(6) R. Perret, *Bull. Soc. fran. Minér.-Crista.* 93, 1970, p. 493; 94, 1971, p. 84.
(7) P. Couchot, F. Ngoyen-Minh-Hoang et R. Perret, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 360.
(8) P. Couchot, R. Mercier et J. Bernard, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 3433.
(9) K. W. F. Kohlrausch, *Ramanspektren in Hand und Jahrbuck der chemischen Physik, Akademische Verlaggeselbscheft*, Leipzig, 9, 1943, p. 399.

Laboratoire de Recherches
sur la Réactivité des Solides
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences,
6, boulevard Gabriel,
21-Dijon, Côte-d'Or
et
Laboratoire de Chimie physique,
Faculté des Sciences,
32, rue Mégevand,
25-Besançon, Doubs .

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du disiliciure de niobium en tant que revêtement du niobium. Son oxydation entre* 900 *et* 1300°C. Note (*) de MM. **Bernard Courrier**, **Bernard Dupré** et **Bernard Roques**, présentée par M. Georges Chaudron.

Entre 900 et 1250°C, l'oxydation des revêtements de disiliciure de niobium donne lieu à un phénomène de passivation temporaire, dont la durée diminue en fonction de la température et s'annule à 1300°C. Cette passivation se produit à la suite d'une oxydation préférentielle du silicium qui permet la formation d'un film protecteur de silice, amorphe aux rayons X ; elle cesse lorsque la silice recristallise en α-cristobalite.

L'oxydation d'une pièce revêtue ne traduit les propriétés du revêtement que si le substrat est parfaitement isolé de l'atmosphère oxydante. Dans le cas étudié, il fallait donc que les échantillons de niobium soient recou-

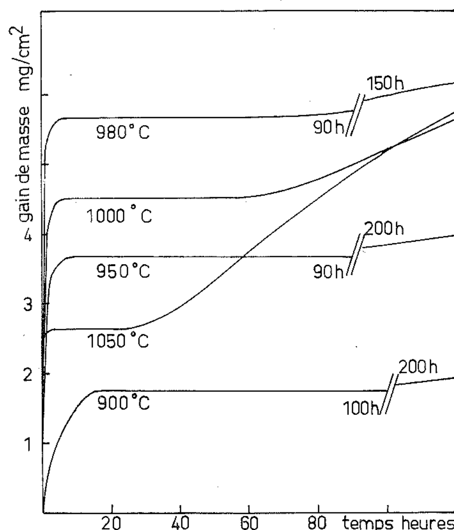


Fig. 1

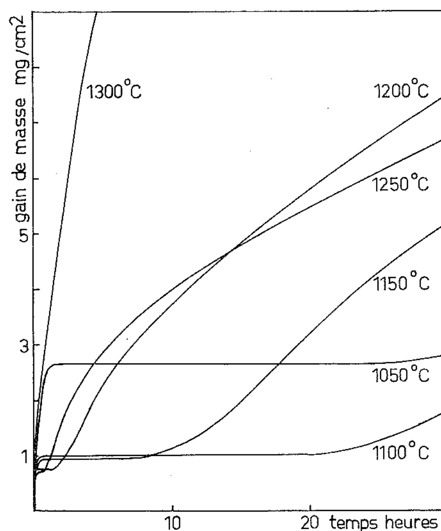


Fig. 2

Fig. 1. — Isothermes d'oxydation entre 900 et 1050°C.

Fig. 2. — Isothermes d'oxydation entre 1050 et 1300°C.

verts d'une couche de disiliciure parfaitement uniforme et d'épaisseur contrôlée.

Pour que ces qualités soient réunies, les traitements de siliciuration que nous avions choisis, avec le silicium comme cément et le tétrachlorure de silicium comme activant, ont du être réalisés à des températures supérieures à 1150°C; aux températures plus basses, le revêtement des angles est défectueux.

Ainsi, toute l'étude a été effectuée sur des plaquettes de niobium pur, de $10 \times 20 \times 3$ mm, revêtues d'une couche de disiliciure de 35 μ, par un traitement d'une heure à 1200°C.

La cinétique d'oxydation a été suivie par thermogravimétrie continue, entre 900 et 1300°C, et sous pression atmosphérique d'oxygène pur et sec; la répétition des essais a montré que leurs résultats étaient reproductibles.

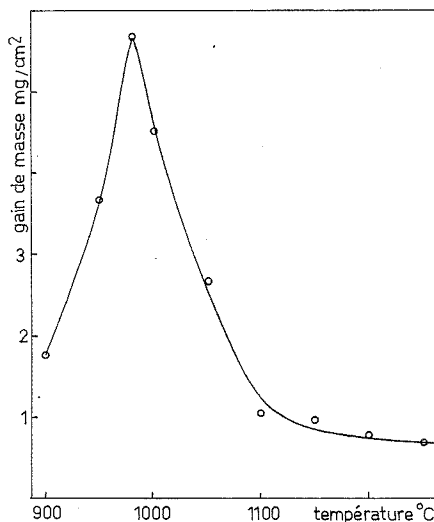


Fig. 3. — Variations du gain de masse au palier de passivation en fonction de la température.

Les isothermes de gain de masse sont rassemblées sur les figures 1 et 2. La plupart d'entre elles présentent un palier et indiquent qu'un phénomène de passivation succède à une oxydation initiale rapide. Le gain de masse au palier n'est pas une fonction monotone de la température; il atteint un maximum à 980°C et décroît aux températures supérieures (*fig.* 3).

On remarque d'ailleurs que la passivation est temporaire et que sa durée diminue régulièrement en fonction de la température : voisine de 200 h à 900°C, elle devient inférieure à 1 h à 1250°C et s'annule à 1300°C. L'oxydation qui suit, moins rapide que la réaction initiale, n'en conduit pas moins à la destruction du revêtement.

Il était intéressant de préciser les causes de cette passivation et celles de la reprise de l'oxydation. Dans ce but, nous avons étudié la composition des couches formées, par diffraction X, microscopie optique et analyse à la microsonde électronique.

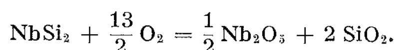
Au cours de la période initiale d'oxydation, le disiliciure se recouvre d'une couche biphasée constituée d'hémipentoxyde de niobium et de

silice. Après passivation, l'examen des échantillons montre deux zones différentes (*fig.* 4 et 5) :

— une zone superficielle à deux phases Nb_2O_5 et SiO_2;

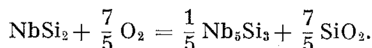
— une fine zone, adjacente au disiliciure, qui contient le siliciure Nb_5Si_3 et de la silice.

Ces observations s'interprétent de la façon suivante. Au début, le niobium et le silicium s'oxydent simultanément suivant la réaction stœchiométrique :



$$NbSi_2 + \frac{13}{2} O_2 = \frac{1}{2} Nb_2O_5 + 2\, SiO_2.$$

Ensuite, lorsque la couche d'oxydes a atteint une épaisseur suffisante, l'activité de l'oxygène diminue à la surface du disiliciure et le silicium s'oxyde préférentiellement :



$$NbSi_2 + \frac{7}{5} O_2 = \frac{1}{5} Nb_5Si_3 + \frac{7}{5} SiO_2.$$

Les produits de cette réaction, riches en silice et exempts d'oxyde de niobium, sont probablement responsables de la passivation.

Il est à remarquer que les analyses à la microsonde électronique permettent seules de conclure à la présence de la silice dans les couches superficielles; en effet, cet oxyde n'est pas décelable par diffraction X, aussi bien pendant la première phase de réaction que dans la période de passivation.

Par contre, la diffraction X révèle les différentes variétés d'hémipentoxyde de niobium qui se forment suivant la température et la durée des expériences; nous les décrivons ici suivant le nomenclature de Terao ([1]).

Seules les variétés γ et γ' apparaissent entre 900 et 980°C. Aux températures supérieures, c'est encore la variété γ qui se forme d'abord mais elle est progressivement remplacée par l'oxyde β et la forme γ' n'est plus observée. Ces différences de cristallisation de part et d'autre de 980°C pourraient expliquer le changement qui se produit, à cette température, dans les variations du gain de masse au palier de passivation.

En ce qui concerne la fin de la passivation et la reprise de l'oxydation, la diffraction X est beaucoup plus instructive que les examens métallo-

EXPLICATION DE LA PLANCHE

Fig. 4. — Revêtement oxydé pendant 5 h à 1100°C (G × 750, lumière polarisée).

Fig. 5. — Revêtement oxydé pendant 5 h à 1100°C (G × 750).

Fig. 6. — Revêtement oxydé pendant 22 h à 1100°C (G × 750).

Fig. 7. — Revêtement oxydé pendant 40 h à 1100°C (G × 750).

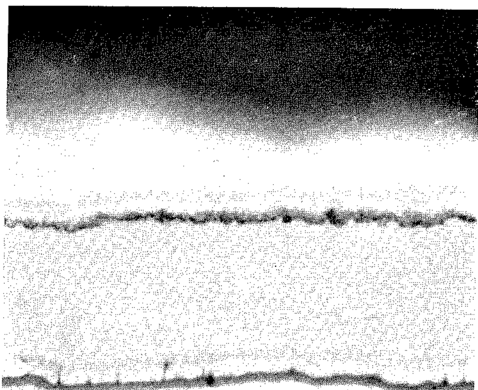


Fig. 4

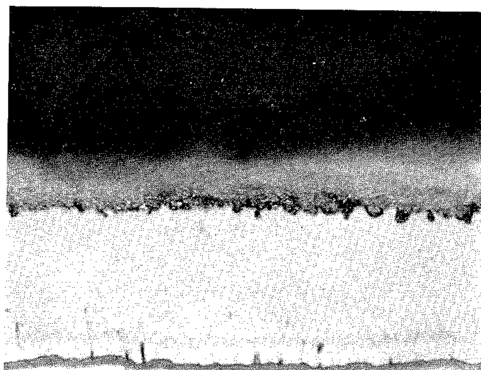


Fig. 5

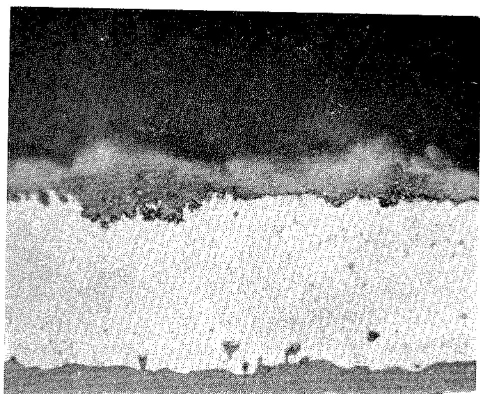


Fig. 6

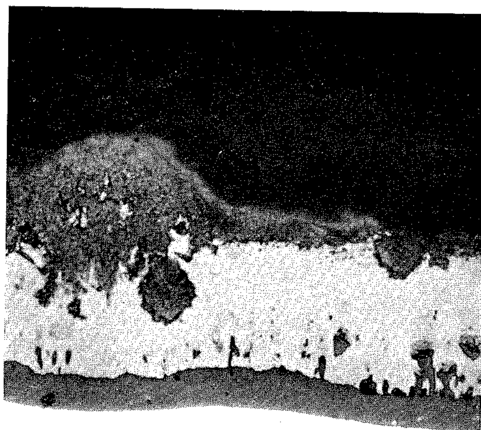


Fig. 7

graphiques. En effet, la séquence des couches d'oxydes ne change pas nettement au cours de la deuxième phase de réaction; la seule modification évidente est l'irrégularité de plus en plus grande de la couche superficielle à deux phases, Nb_2O_5 et SiO_2 (*fig.* 6 et 7).

Par contre, la diffraction X montre que la fin de la passivation correspond à une recristallisation de la silice qui se transforme en α-cristobalite alors qu'elle était précédemment amorphe aux rayons X; à 1300°C, l'α-cristobalite se forme dès le début de l'oxydation et aucune passivation ne se manifeste plus.

Jusqu'à 1250°C, c'est donc probablement la silice, sous sa forme amorphe, qui joue le rôle de barrière de diffusion mais sa recristallisation lui fait perdre son pouvoir protecteur. Cette recristallisation n'est pas un phénomène instantané, ce qui peut expliquer la croissance irrégulière des couches d'oxydes.

L'hémipentoxyde de niobium subit également des transformations dans le temps, mais celles-ci ne semblent pas directement liées à la reprise de l'oxydation. Aux températures inférieures à 980°C, la forme β se substitue progressivement aux oxydes initiaux γ et γ'. Aux températures supérieures, la variété γ disparait d'abord de ses mélanges avec β et cette dernière forme est ensuite remplacée par α.

Il est remarquable que la variété γ reste le produit initial de la réaction jusqu'à 1300°C; dans l'oxydation du niobium pur, elle n'apparait qu'au-dessous de 900°C. Comme Goldschmidt [2] l'a suggéré, elle pourrait être stabilisée par le silicium.

En définitive, cette étude montre que l'état de cristallisation des oxydes a une grande influence sur les cinétiques d'oxydation. C'est tout particulièrement le cas pour la silice qui conditionne la passivité des siliciures et par conséquent, l'intérêt de ces composés comme revêtements protecteurs pour les métaux et alliages réfractaires. Les transformations de cet oxyde méritent donc un examen approfondi et elles font l'objet de nos recherches actuelles.

Ce travail a été effectué avec l'aide de la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique.

(*) Séance du 3 janvier 1972.

(1) N. TERAO, *Japan J. Appl. Phys.*, 2, 1963, p. 156 et 4, 1965, p. 8.
(2) H. J. GOLDSCHMIDT, *J. Inst. Met.*, 87, 1958, p. 235.

Laboratoire de Chimie du Solide,
associé au C. N. R. S. n° 158,
Service de Chimie minérale B,
Case officielle *n°* 72,
54-*Nancy* 01
Meurthe-et-Moselle.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur deux pyrochlores inédits :* $AgTaWO_6H_2O$ *et* $AgNbWO_6H_2O$. Note (*) de MM. **Daniel Groult**, **Claude Michel** et **Bernard Raveau**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les propriétés d'échange d'ions appliquées aux composés H_3OMWO_6 (M = Ta et Nb) ont permis de préparer deux nouveaux pyrochlores : $AgTaWO_6H_2O$ et $AgNbWO_6H_2O$. Les positions atomiques, étudiées à partir des diffractogrammes sont discutées.

Les propriétés d'échange d'ions de quelques oxydes ternaires de type pyrochlore, récemment définies ([1]) ont permis d'isoler les nouvelles phases isostructurales H_3OTaWO_6 et NH_4TaWO_6 instables à haute température. Ces réactions, étendues aux dérivés du niobium, conduisent par ailleurs au pyrochlore H_3ONbWO_6.

A l'exception de $AgSbO_3$ préparé par Sleight ([2]), aucun autre composé de l'argent apparenté aux pyrochlores ne semble avoir été signalé, en raison vraisemblablement des difficultés d'obtention de telles phases par synthèse directe.

Il nous a donc paru intéressant de chercher à appliquer les propriétés d'échange d'ions des pyrochlores H_3OMWO_6 (M = Nb, Ta) à la préparation des dérivés de l'argent.

La brusque diminution de pH qui se produit lorsqu'on ajoute H_3OMWO_6 à une solution, même diluée, de nitrate d'argent, met en évidence la possibilité d'un tel échange. Ce dernier pouvant toutefois n'être que partiel dans ces conditions, nous avons cherché à assurer un déplacement quantitatif de l'ion hydroxonium. Le mode opératoire utilisé est le suivant : à 2 g du composé de départ H_3OMWO_6 contenus dans un creuset filtrant de porosité 3 ou 4, nous ajoutons progressivement 200 cm^3 d'une solution $AgNO_3$, 2 N, en évitant de tirer sous vide de manière à permettre un temps de contact suffisamment long. Le résidu solide, lavé à l'eau distillée et séché à l'étude à 100°C pendant 24 h, est ensuite soumis à l'analyse radiocristallographique et chimique. La teneur en eau, dont la présence a pu être caractérisée par spectroscopie infrarouge, a été déterminée par thermopesée; celle en argent, bien que déductible du gain de masse observé, a été calculée, compte tenu de la réversibilité de l'échange, en régénérant le composé de départ par addition d'acide nitrique 6 N puis concentré. L'argent ainsi déplacé est dosé par gravimétrie sous forme de chlorure d'argent. Les résultats obtenus, groupés dans le tableau I, permettent d'écrire les réactions



$$H_3OMWO_6 + Ag^+_{aq} \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} AgMWO_6H_2O + H^+_{aq} \qquad (M = Nb, Ta).$$

TABLEAU I

Échantillon	Échange direct (1) : gain de masse (g %) obs.	calc.	Échange inverse (2) : perte de masse (g %) obs.	calc.	Ag^+ déplacé (g %) obs.	calc.	H_2O (g %) obs.	calc.
$AgNbWO_6H_2O$...	27,2	27,28	21,2	21,43	21,3	21,63	3,60	3,61
$AgTaWO_6H_2O$...	22,2	22,27	18,1	18,21	18,2	18,39	3,05	3,07

L'examen radiocristallographique de ces composés confirme leur isotypie avec les pyrochlores AB_2O_6. L'indexation de leurs diffractogrammes a par suite été effectuée dans le système cubique. Les paramètres des mailles élémentaires et les densités mesurées par pycnométrie dans le benzène sont les suivants :

	a (Å)	d_{obs} (g/cm^3)	d_{calc} (g/cm^3)
$AgNbWO_6H_2O$.........	$10,41_6 \pm 0,005$	5,85	$5,86_3$
$AgTaWO_6H_2O$.........	$10,40_2 \pm 0,005$	6,92	$6,92_7$

Ces dernières sont en bon accord avec les valeurs calculées pour huit motifs $AgMWO_6H_2O$ (M = Nb, Ta) par maille.

Si la détermination des positions atomiques des divers éléments constituant la charpente (MW) O_6 de ces pyrochlores ne soulève, *a priori*, pas de difficultés par contre la répartition des ions Ag^+ et des molécules d'eau dans les différents sites pose un problème structural intéressant. L'étude de la structure de ces deux phases a donc été effectuée à partir des diffractogrammes établis à l'aide du rayonnement K_α Cu. Les intensités des raies ont été mesurées par comptage ou par planimétrage sur des échantillons enrobés ou non dans un support de résine afin d'éviter tout phénomène d'orientation préférentielle. Des calculs de facteurs de structure ont été ainsi effectués sur les 28 premières réflexions possibles, soit 35 *hkl*. Dans ces conditions, le nombre de réflexions visibles avec ou sans superposition sont respectivement de 26 dans le cas du niobium, 22 dans celui du tantale. Les facteurs de diffusion des ions utilisés sont tirés des tables établies par Cromer et Waber ([3]), et corrigés du coefficient de diffusion anomale. Le facteur de diffusion de l'atome d'oxygène neutre a été pris pour les molécules d'eau. Le tableau II résume les résultats obtenus quant aux positions atomiques des divers éléments et aux facteurs d'agitation thermique correspondants (groupe d'espace F *d* 3 *m*).

Les facteurs de reliabilité calculés sur les intensités sont très acceptables :

$$R_I^{Ta} = 0,048, \qquad R_I^{Nb} = 0,045.$$

TABLEAU II

Atomes	Positions atomiques (coordonnées réduites)	Agitation isotrope B ($Å^2$)	Agitation anisotrope (*)	$AgMWO_6H_2O$
M, W (rép. statist.)	(16 *d*) (1/2 1/2 1/2)	1,2	–	M = Ta et Nb
O..........	(48 *f*) (*x* 1/8 1/8) $x = 0,435$	1	–	M = Ta
	$x = 0,440$			M = Nb
H_2O........	(8 *a*) (1/8 1/8 1/8)	1	–	M = Ta et Nb
Ag (rép. statist.)	(16 *c*) (0 0 0)	–	$\beta = 83.10^{-4}$, $\beta' = 65.10^{-4}$	M = Ta
			$\beta = 99.10^{-4}$, $\beta' = 81.10^{-4}$	M = Nb

(*) $\beta = \beta_{11} = \beta_{22} = \beta_{33}$; $\beta' = \beta_{12} = \beta_{13} = \beta_{23}$.

Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus par Babel et Pausewang ([4]) dans le cas du pyrochlore $KTaWO_6H_2O$. Ces auteurs montrent en effet que l'ion K^+ et la molécule d'eau occupent respectivement les positions (16 *c*) et (8 *a*). Il faut cependant remarquer que pour obtenir des facteurs de reliabilité faibles nous avons introduit pour l'ion Ag^+ une agitation thermique anisotrope. Les déplacements maximaux calculés à partir des valeurs des β_{ij}, montrent que l'argent présente une agitation relativement importante suivant la direction $\langle 111 \rangle$ ($\Delta l = 0,34$ Å dans le cas du tantale et 0,38 Å dans le cas du niobium) alors que le déplacement perpendiculaire à cet axe est de 0,10 Å.

Nous avons été amenés à considérer un éclatement possible des sites (16 *c*) (0 0 0) en sites (32 *e*) (*x x x*) qui seraient occupés de façon statistique par les ions Ag^+, analogue à celui envisagé par R. de Pape et coll. ([5]) dans le cas des sites (8 *a*). Un calcul de facteurs de structure identique au précédent en ce qui concerne les positions des ions M^{5+}, W^{6+}, O^{2-} et des molécules d'eau, mais en plaçant les ions Ag^+ en (32 *e*) avec $x = 0,019$ (M = Ta) et $x = 0,021$ (M = Nb) et un facteur d'agitation thermique isotrope $B_{Ag} = 0,8$ $Å^2$ conduit à des résultats pratiquement analogues. Les facteurs de reliabilité obtenus dans ce dernier cas sont en effet du même ordre de grandeur que les précédents :

$$R_I^{Ta} = 0,049, \quad R_I^{Nb} = 0,043.$$

Par contre, des essais de répartition de l'argent entre les positions (8 *a*) et (16 *c*), ou de localisation sur les sites (8 *a*), ou (32 *e*) avec $x > 0,021$ mais en utilisant des facteurs d'agitation thermique isotropes, entraînent des valeurs élevées des facteurs de reliabilité.

Remarquons de même que, pour l'argent positionné en (16 *c*) avec une agitation isotrope ($B_{Ag^+} = 0,8$), nous obtenons déjà des facteurs de reliabilité notablement plus élevés :

$$R_I^{Ta} = 0,075, \qquad R_I^{Nb} = 0,125.$$

Nous avons donc pu définir deux nouveaux pyrochlores d'argent du type AB_2O_6 par réaction d'échange d'ions en solution. L'évolution thermique de ces phases, suivie par analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle fera l'objet d'un prochain Mémoire.

(*) Séance du 17 janvier 1972.

(1) M. Hervieu, C. Michel et B. Raveau, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 3939.
(2) A. W. Sleight, *Mater. Res. Bull.*, 4, 1969, p. 377.
(3) Don. T. Cromer et J. T. Waber, *Acta Cryst.*, 18, 1965, p. 104.
(4) D. Babel, A. Pausewang et W. Viebahn, *Z. Naturforshung.*, 22 *b*, 1967, p. 1219.
(5) R. de Pape et coll., *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 747.

Laboratoire
de Chimie minérale,
Groupe de Cristallographie
et Chimie du Solide,
Université de Caen,
esplanade de la Paix,
14-Caen, Calvados.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les séléniures supérieurs d'indium* In_2Se_3, In_5Se_7 *et* In_6Se_7. Note (*) de Mme **Anna Likforman**, Mlle **Danièle Messin**, **Micheline Guittard** et M. **Jean Flahaut**, présentée par M. Georges Chaudron.

Description de trois variétés hexagonales de In_2Se_3 : une variété de haute température non observée jusqu'ici ($a_0 = 4{,}00$ Å, $c_0 = 9{,}56$ Å, Z = 1); une variété stable au-dessus de 550°C ($a = a_0$, $c = 2\,c_0$, Z = 2); une variété stable à basse température ($a = a_0\sqrt{3}$, $c = 2\,c_0$, Z = 6); les deux dernières ont déjà été signalées. Identification d'un nouveau composé In_5Se_7 cubique ($a = 10{,}98$ Å) stable de 198 à 664°C, température de sa décomposition péritectique. Confirmation de l'existence de In_6Se_7, monoclinique, subissant une décomposition péritectique à 650°C.

In_2Se_3 — La description du polymorphisme de In_2Se_3 est assez confuse. Pour Hahn (1), on observe entre 600 et 700°C le passage d'une variété de basse température, de structure non déterminée, à une variété de haute température, hexagonale avec

$$a_1 = 3{,}99 \text{ Å}, \qquad c_1 = 20{,}0 \text{ Å}, \qquad Z = 2.$$

Pour Miyazawa et Sugaike (2) et Brice, Newman et Wright (3) une seconde transition aurait lieu à 196°C environ. Semiletov [(4), (5)] décrit les structures cristallines des variétés correspondantes, d'après les diagrammes de diffraction d'électrons de couches minces obtenues par sublimation. La forme stable à basse température est hexagonale avec

$$a \approx 4\,a_1, \qquad c \approx c_1, \qquad Z = 32$$

et la forme de haute température obtenue par recuit à 350°C est également hexagonale avec

$$a \approx a_1\sqrt{3}, \qquad c \approx c_1, \qquad Z = 6.$$

Puis Slavnova et coll. [(6), (7)] et Guliev et Medvedeva (8) proposent des diagrammes de phases assez semblables l'un à l'autre où sont observées quatre variétés de In_2Se_3 :

α : stable au-dessous de 200°C, identique à la variété de basse température de Semiletov;

β : stable entre 200 et 650°C, identique à la variété de haute température de Semiletov;

γ : stable de 650 à 750°C, cubique avec $a = 10{,}09$ Å;

δ : stable de 750°C à la fusion, de structure inconnue, peut-être monoclinique.

La variété décrite par Hahn (1) et confirmée à plusieurs reprises [(2), (3)], n'est pas retrouvée par les auteurs russes.

Enfin, Osamura et coll. (10) décrivent les deux variétés α et β ci-dessus dans des structures différentes : rhomboédrique R 3 *m* avec $a = a_1$ et

$c = 28,77$ Å pour la forme de basse température, rhomboédrique R $\bar{3}$ m avec $a \approx a_1$ et $c = 29,41$ Å pour la forme stable au-dessus de 200°C.

Nous avons, en conséquence, repris cette étude par analyse thermique différentielle et diffraction de rayons X.

Nous n'avons observé que trois variétés. Malgré des recuits de un ou deux mois à 180°C, il nous a été impossible de retrouver la forme de basse température de Semiletov. Nous montrerons plus loin que l'accident thermique que nous observons à 198°C ne concerne pas In_2Se_3. La variété de basse température est analogue à la variété de haute température de Semiletov. Nous trouvons

(III) $a = 7,12$ Å, $c = 19,38$ Å.

Avec six masses formulaires par maille, la masse volumique est de 5,46 $g.cm^{-3}$. Nous étudions sa structure à l'aide d'un monocristal. Il s'agit probablement d'une distorsion hexagonale d'un réseau rhomboédrique, car les réflexions telles que la somme $\pm (h - k) + l$ est différente de 3 n sont peu intenses, et ne sont qu'à peine visibles sur les diagrammes de poudre. La seule condition d'extinction observée sur les diagrammes de Weissenberg concerne les réflexions $00\,l$ pour lesquelles $l = 6\,n$. Plusieurs groupes spatiaux sont *a priori* possibles : P 6_1, P 6_5, P 6_1 22 et P 6_5 22.

Vers 550°C se produit une transition de phases, non décelable sur les diagrammes d'analyse thermique, mais observée sur des matériaux recuits à température supérieure et refroidis rapidement. Elle conduit à une variété hexagonale, dont le diagramme de poudre est identique à celui de la forme de Hahn. Nous trouvons

(II) $a = 4,025$ Å, $c = 19,12$.

Avec deux masses formulaires par maille, la masse volumique est de 5,78 $g.cm^{-3}$. Par ailleurs, dans des préparations réalisées vers 600-700°, et longuement recuites, nous avons isolé de nombreux monocristaux que nous avons étudiés par les méthodes de Weissenberg et de précession de Buerger. Leur réseau est trigonal, sans condition particulière d'extinction. Plusieurs groupes de recouvrement sont donc possibles, appartenant au type primitif P. Les paramètres valent

(I) $a_0 = 4,00$ Å, $c = 9,56$ Å.

Cette structure est la plus simple de toutes celles qui ont été décrites jusqu'ici pour In_2Se_3, puisqu'elle ne contient qu'une masse formulaire (masse volumique : 5,78 $g.cm^{-3}$). Nous entreprenons l'étude de sa structre cristalline.

Cette forme de In_2Se_3 est probablement celle dont le domaine de stabilité se trouve dans la zone de température la plus élevée. En fait, les deux variétés I et II sont des polytypes dont les conditions de formation sont certainement très voisines l'une de l'autre. Finalement, parmi les trois

variétés que nous avons observées, deux se déduisent de la précédente par les relations :

$$\text{Variété II} : \quad a = a_0, \qquad c = 2\,c_0;$$
$$\text{» III} : \quad a = a_0\sqrt{3}, \qquad c = 2\,c_0.$$

La complexité de la structure paraît ainsi croître lorsque la température diminue.

Il semble que les variétés γ et δ décrites par Slavnova et coll. [(6), (7)] et Medvedeva et Guliev (8) soient des produits de dissociation de In_2Se_3, la « variété » γ cubique étant en réalité In_5Se_7 et la « variété » δ probablement monoclinique pouvant être In_6Se_7. Cependant les auteurs ne donnent aucune description des diagrammes de diffraction X qui nous permettrait de les identifier. Nous avons observé que In_2Se_3 est facilement dissociable à température élevée. Sous vide entretenu, In_2Se_3 commence à se dissocier vers 700°C en In_5Se_7, et la dissociation est de plus en plus profonde quand la température augmente.

D'autre part, nous n'avons pas retrouvé les deux variétés rhomboédriques de Osamura et coll. (10) malgré l'étude de nombreux monocristaux.

In_5Se_7 — L'étude métallographique de produits de diverses compositions préparées à 600°C et trempés, montre la présence d'une phase pure au voisinage du rapport Se/In = 1,40. Il n'a pas été possible d'en isoler des monocristaux, mais le diagramme de poudre s'interprète dans un réseau cubique de paramètre $a = 10,96$ Å. L'accord entre la masse spécifique calculée en plaçant quatre formules In_5Se_7 par maille (5,84 $g.cm^{-3}$) et la détermination expérimentale (5,78) confirme la formule attribuée à cette phase, qui n'avait pas été observée jusqu'ici.

Cette phase n'est pas stable à basse température : on ne l'observe pas lorsque les produits ont été refroidis lentement ou recuits à 180°C. Par contre, elle existe dans tous les produits trempés au-dessus de 200°C environ. Les accidents thermiques observés à 198°C correspondent donc à sa formation. Ainsi, cet accident, attribué précédemment à une transformation de phase de In_2Se_3, possède une signification toute différente.

In_5Se_7 subit une décomposition péritectique à 660°C.

In_6Se_7 — Ce composé, une fois préparé vers 600°C est stable depuis la température ambiante jusqu'à sa décomposition péritectique, voisine de 645°C. Il cristallise aisément à haute température, et ce sont généralement les cristaux de ce composé que l'on obtient lorsque les séléniures d'indium précédents sont chauffés à la fusion, sans prendre la précaution de combattre leur dissociation. Un monocristal a été étudié par la méthode de Weissenberg. Il est monoclinique, de groupe spatial P $2/m$ avec

$$a = 17,67 \text{ Å}, \qquad b = 9,41 \text{ Å}, \qquad c = 4,11 \text{ Å}, \qquad \beta = 100°.$$

En plaçant deux masse formulaires In_6Se_7 par maille, la masse spécifique est de 6,12 $g.cm^{-3}$, voisine de la densité expérimentale (5,80). Nous

aboutissons ainsi aux mêmes conclusions que Hogg et Duffin [11] qui viennent de décrire la structure de ce composé, et sommes en contradiction avec Slavnova et coll. [7] et Guliev et Medvedeva [9] qui avaient attribué à cette même phase la composition In_5Se_6.

En dehors de ces séléniures, nous avons retrouvé deux autres composés déjà identifiés au cours de travaux précédents : InSe et $InSe_2$. Nous présenterons ultérieurement la description de leurs diverses variétés lorsque l'étude structurale que nous poursuivons sera suffisamment avancée.

(*) Séance du 17 janvier 1972.

(1) H. Hahn et G. Frank, *Naturwissen.*, 44, 1957, p. 533.
(2) A. Miyazawa et S. Sugaike, *J. Phys. Soc. Japan*, 12, 1957, p. 312.
(3) J. C. Brice, P. C. Newman et H. C. Wright, *Brit. J. Appl. Phys.*, 9, 1958, p. 110.
(4) S. A. Semiletov, *Soviet Physics Cryst.*, 5, 1961, p. 673.
(5) S. A. Semiletov, *Soviet Physics Cryst.*, 6, 1961, p. 158.
(6) G. K. Slavnova et A. A. Eliseev, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 8, 1963, p. 861.
(7) G. K. Slavnova, N. P. Luzhnaya et Z. S. Medvedeva, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 8, 1963, p. 622.
(8) Z. S. Medvedeva et T. N. Guliev, *Neorg. Materialy Izv. Akad. Nauk.*, 1, 1965, p. 848.
(9) T. N. Guliev et Z. S. Medvedeva, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 10, 1965, p. 829 (In_5Se_6).
(10) K. Osamura, Y. Murakami et Y. Tomice, *J. Phys. Soc. Japan*, 21, 1966, p. 1848.
(11) J. H. C. Hogg et W. J. Duffin, *Acta Cryst.*, B 27, 1971, p. 1630.

Laboratoire de Chimie minérale,
Équipe associée au C. N. R. S.,
Laboratoire de Physique,
Faculté des Sciences pharmaceutiques et biologiques,
Universités Paris V et XI,
4, avenue de l'Observatoire,
75-Paris, 6e.

CHIMIE MINÉRALE. — *Tétratellurites de potassium* $K_2Te_4O_9$ *et* $K_2Te_4O_9$, 4 H_2O. Note (*) de MM. **René Julien**, **Parviz Khodadad** et **Lamine Baldé**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les composés $K_2Te_4O_9$ (vitreux et cristallisé) et $K_2Te_4O_9$, 4 H_2O sont décrits. La décomposition thermique de ce dernier conduit au sel anhydre cristallisé, lequel chauffé à l'air à une température supérieure à 280°C conduit à la formation d'un tellurate. Le composé $K_2Te_4O_9$, 4 H_2O est isomorphe des sels d'ammonium et de sodium. La maille hexagonale (a = 10,74 Å et c = 13,65 Å), contient quatre formules et admet le groupe spatial P $6_{3/m}$ ou P 6_3.

A la suite de notre étude sur les tétratellurites d'ammonium [1] et de sodium [2], nous avons entrepris de faire des recherches sur le composé homologue du potassium. Ce dernier était déjà signalé par Vorob'iova et coll. [3].

Préparations. — Un mélange d'oxyde de tellure TeO_2 et de carbonate de potassium pris dans des proportions molaires 4 : 1 est disposé dans un creuset de platine. On chauffe modérément jusqu'à la fusion et homogénéisation du liquide. Par solidification, on obtient une masse incolore et transparente qui est la forme vitreuse de $K_2Te_4O_9$. A partir de ce matériau sont préparés les composés recherchés suivants :

a. Par simple chauffage vers 250°C, on provoque la dévitrification; on dispose ainsi de $K_2Te_4O_9$ cristallisé et anhydre.

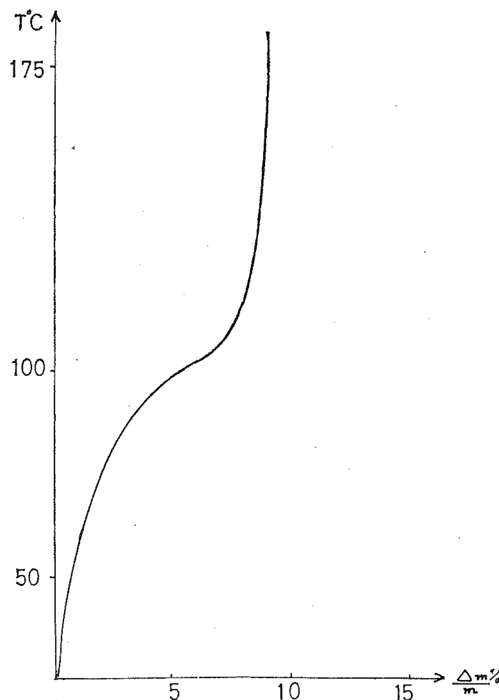
b. Le sel anhydre ci-dessus, finement pulvérisé, est laissé en contact avec une quantité minimale d'eau (dont l'excès produirait une réaction d'hydrolyse). On dessèche à l'air libre et à la température ambiante. Le produit ainsi obtenu est relativement peu cristallisé mais il a l'avantage d'être parfaitement reproductible.

Formule du composé hydraté. — L'analyse chimique selon les techniques déjà indiquées [1] nous donne la teneur en tellure. Le potassium a été dosé par spectrophotométrie de flamme. La teneur en eau, calculée par différence nous a donné une valeur indicative que nous avons précisée ultérieurement par l'analyse thermogravimétrique.

Les résultats des analyses sont les suivants :

	Théorie pour $K_2Te_4O_9$, $4H_2O$ (%)	Trouvé %
Tellure exprimé en TeO_2	79,36	79,45
K	9,69	9,65
H_2O	8,95	8,90

Analyse thermogravimétrique. — Une prise d'essai d'environ 50 mg finement pulvérisée est chauffée en régime linéaire et programmé de 50°C/h. L'appareil utilisé est une balance « D. A. M. RT 64 » fonctionnant sous atmosphère ambiante. Le diagramme obtenu est celui de la figure relatant une déshydratation progressive, puis l'apparition d'un palier à poids constant. La déshydratation totale du produit prend fin aux environs de 110°C, sous la pression atmosphérique. Par rapport au composé de



sodium il existe une différence essentielle : dans les conditions expérimentales ci-dessus on ne rencontre pas de monohydrate au cours du processus de déshydratation, contrairement à ce que nous avions observé dans le cas du sodium.

En nous servant des indications du diagramme de la figure nous avons réalisé toute une série de traitements sur le tétrahydrate chauffé à l'air libre et à des températures progressivement croissantes et durant des temps constants de 24 h.

Le produit final, issu de la déshydratation, est bien identique à celui que nous obtenons par cristallisation du verre de $K_2Te_4O_9$, ainsi que le montrent les diagrammes de Debye et Scherrer.

Études radiocristallographiques. — Les diagrammes Debye et Scherrer de $K_2Te_4O_9$ cristallisé et de $K_2Te_4O_9$, 4 H_2O sont données dans

TABLEAU I

Intensités	d (Å)	Intensités	d (Å)	Intensités	d (Å)
TF.........	5,029	mf.........	2,564	mf.........	1,794
F..........	3,883	mf.........	2,507	f...........	1,781
F..........	3,501	mF........	2,286	mf.........	1,710
TF.........	3,177	mf.........	2,245	mf.........	1,666
f...........	3,106	mF........	2,156	ff..........	1,604
f...........	2,989	f...........	2,152	mF........	1,589
f...........	2,960	mf.........	1,942	mF........	1,555
f...........	2,823	ff..........	1,880		
F..........	2,747	mf.........	1,855		

F : forte; f : faible; m : moyenne; TF : très forte.

TABLEAU II

Intensités	d (Å)	h k l	Intensités	d (Å)	h k l
FF............	6,900	0 0 2	f..............	1,794	3 3 0 / 5 0 2
F.............	3,440	0 0 4			
F.............	3,097	2 1 2 / 3 0 0	f..............	1,734	3 3 2 / 4 1 4
m.............	2,823	3 0 2	ff.............	1,587	2 0 8 / 3 3 4
f..............	2,492	3 1 1			
f..............	2,295	3 0 4	f..............	1,551	6 0 0

F : forte; f : faible; m : moyenne; TF : très forte.

TABLEAU III

Intensités	d (Å)	Intensités	d (Å)	Intensités	d (Å)
F..........	7,190	F..........	3,153	ff..........	2,415
f...........	5,901	F..........	3,074	ff..........	2,360
mf.........	4,350	F..........	2,976	f...........	2,253
f...........	3,847	ff..........	2,838	F..........	2,160
ff..........	3,636	ff..........	2,754	f...........	2,038
mf.........	3,383	f...........	2,636		

F : forte; f : faible; m : moyenne; TF : très forte.

les tableaux I et II. Le composé $K_2Te_4O_9$ possède un spectre différent de son homologue de sodium [2] et nous en ignorons le réseau faute de monocristal. Le composé $K_2Te_4O_9$, 4 H_2O possède un réseau de même type que ses homologues d'ammonium et de sodium [[1], [2]]. La maille hexagonale a pour paramètres : $a = 10,74$ Å et $c = 13,65$ Å et appartient au groupe d'espace P $6_{3/m}$ ou P 6 *m*. Elle contient quatre formules et sa masse spécifique est de 3,91 g/cm^3; expérimentalement; nous avons trouvé 3,87 g/cm^3.

ACTION OXYDANTE DE L'AIR. — Le composé $K_2Te_4O_9$ s'oxyde en un tellurate lorsqu'il est chauffé à l'air vers 280°C. Le diagramme des rayons X correspondant est donné au tableau III. Cette transformation est bien due à l'oxygène atmosphérique car le chauffage du tétratellurite, effectuée dans un support de platine et sous vide ne provoque pas un tel changement.

(*) Séance du 17 janvier 1972.

(1) R. JULIEN, J. DUGUÉ et P. KHODADAD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 1163.
(2) R. JULIEN, P. KHODADAD et J. DUGUÉ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 3418.
(3) O. I. VOROB'IOVA, I. A. SIMANOVSKAJA et M. I. KARAKHANOVA, *Vestn. Mosk. Univ.*, Ser. II, 23 (2), 1968, p. 56.

Laboratoire de Chimie minérale,
Équipe
associée au C. N. R. S.,
Faculté de Pharmacie,
4, *avenue de l'Observatoire,*
75-*Paris*, 6e.

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude du système* $CuCl_2$-CuO-H_2O *à* — 20 *et* — 30°C. Note (*) de Mme **Léone Walter-Lévy** et M. **Michel Goreaud**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude du système $CuCl_2$-CuO-H_2O à — 20 et — 30°C a mis en évidence des phases orthorhombiques vérifiant la formule générale $Cu_{48-x}(OH)_{72-2x}Cl_{24}(H_2O)_y$. La valeur maximale trouvée pour x, soit 19, est imposée par la limite de solubilité du chlorure neutre. Ceci expliquerait que la formation d'un hydroxychlorure Cu (OH) Cl orthorhombique n'ait jamais été observée.

Nous avons constaté au cours de travaux antérieurs [(1), (2)] que les sels formés par action de l'oxyde cuivrique sur les solutions aqueuses du chlorure sont d'autant moins basiques que la température de réaction est plus basse et la concentration des solutions plus élevée. La limite supérieure du rapport Cu/Cl relatif aux phases solides obtenues à l'équilibre, égale à 2, correspond au trihydroxychlorure qui cristallise à 200°C sous la forme paratacamite hexagonale rhomboédrique. A 0°C (2), le rapport le plus faible que nous ayons trouvé, soit 1,375, caractérise les sels $Cu_{33}(OH)_{42}Cl_{24}(H_2O)_{14,\,18\,et\,26}$ orthorhombiques, de groupe d'espace B *bcm*.

Nous avons tenté de préciser la limite inférieure du rapport Cu/Cl pour les solides obtenus au sein du système $CuCl_2$-CuO-H_2O en opérant à température aussi basse que possible.

Les essais ont montré qu'au-dessous de 0°C, l'étendue du domaine biphasé se réduit de façon importante; des cristaux de glace se forment dans les solutions diluées dès que la température s'abaisse, alors que, dans les solutions concentrées, la solubilité du chlorure neutre ne diminue que très peu. A — 20°C, le domaine biphasé ne s'étend plus que de 2 à 3 moles environ de chlorure neutre pour 1000 g de solution, les limites à — 30°C étant respectivement de 2,7 et 2,9 moles.

La réalisation des mélanges initiaux, les analyses chimiques et radiocristallographiques, ont été effectuées selon les méthodes déjà décrites (1). Il a été impossible d'isoler par lavage les phases solides obtenues. Seule la méthode des restes a permis de préciser leur composition, avec ou sans emploi de KCl; la méthode par dessiccation n'a pu être appliquée, les sels formés étant déshydratés et décomposés par cette opération.

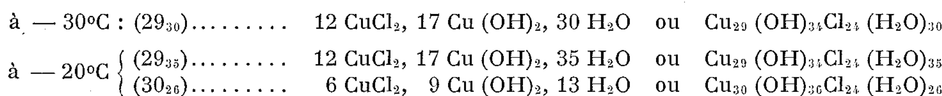
La transformation de l'oxyde est mise en évidence par un changement de coloration du noir au vert clair après 2 jours à — 20°C et 10 jours à — 30°C au contact des solutions les plus concentrées. Les analyses chimiques ont montré que les équilibres étaient établis après 1 mois de réaction. Elles ont conduit aux droites de restes représentées sur la figure,

en traits pleins ou tiretés selon qu'il s'agit d'essais à — 20 ou — 30°C. Ces droites se coupent en trois points dont nous avons déterminé algébriquement les coordonnées, exprimées en atome-gramme pour 1000 g et portées dans le tableau.

TABLEAU

		Cu °/₀₀	Cl °/₀₀	Cu/Cl	H_2O/Cl
29_{30}	Méthode des restes + KCl.......	7,60	6,28	$1,21_0$	$1,97_2$
	Valeurs théoriques..............	7,607	6,296	1,208	1,958
29_{35}	Méthode des restes..............	7,44	6,16	$1,20_8$	$2,15_4$
	Méthode des restes + KCl.......	7,45	6,14	$1,21_3$	$2,16_0$
	Valeurs théoriques..............	7,431	6,150	1,208	2,166
30_{26}	Méthode des restes + KCl.......	7,85	6,21	$1,26_4$	$1,83_4$
	Valeurs théoriques..............	7,817	6,254	1,250	1,833

Ces valeurs permettent d'adopter pour les phases solides, les formules suivantes :



à — 30°C : (29_{30})......... 12 $CuCl_2$, 17 Cu $(OH)_2$, 30 H_2O ou $Cu_{29}(OH)_{34}Cl_{24}(H_2O)_{30}$

à — 20°C { (29_{35})......... 12 $CuCl_2$, 17 Cu $(OH)_2$, 35 H_2O ou $Cu_{29}(OH)_{34}Cl_{24}(H_2O)_{35}$

à — 20°C { (30_{26})......... 6 $CuCl_2$, 9 Cu $(OH)_2$, 13 H_2O ou $Cu_{30}(OH)_{36}Cl_{24}(H_2O)_{26}$

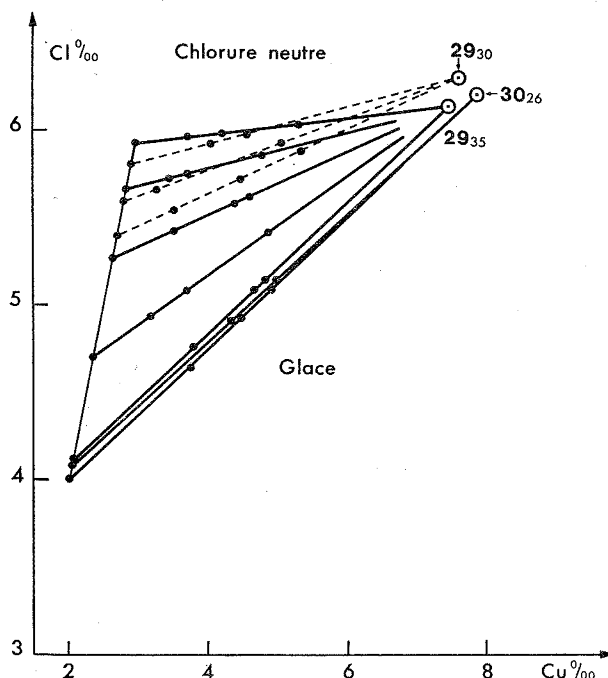
A — 20°C, la zone de formation du sel 29_{35} s'étend pratiquement sur tout le domaine de concentration des solutions. Elle est limitée par la zone d'existence du composé 30_{26}, en équilibre avec les solutions titrant de 2 à 2,05 moles de $CuCl_2$ pour 1000 g. L'addition d'hydroxyde Cu $(OH)_2$ au lieu d'oxyde aux solutions saturées en sel neutre à — 20°C, conduit également au bout de 1 mois, à la phase 29_{35}.

A — 30°C, le sel en Cu_{29} ne se forme qu'avec 30 molécules d'eau, au lieu de 35 à — 20°C, ce qui pourrait s'expliquer par des considérations d'ordre cinétique, le degré d'hydratation augmentant généralement en fonction du temps ([2]).

L'étude radiocristallographique, effectuée sur les phases solides non lavées, a montré une correspondance parfaite avec les clichés de poudre du sel $Cu_{33}(OH)_{42}Cl_{24}(H_2O)_{18}$ déjà décrit ([2]). Les phases 29_{30}, 29_{35} et 30_{26} sont donc orthorhombiques, de paramètres $a = 10{,}45$ Å, $b = 22{,}64$ Å, $c = 6{,}86$ Å et de groupe d'espace D_{2h}^{18}-B *bcm*.

Au cours de l'étude de la formation des chlorures basiques cuivriques par voie aqueuse [([1]), ([3])], nous avons admis que toutes les phases solides formées dans des conditions expérimentales variées, pouvaient être représentées par la formule générale $Cu_{48-x}(OH)_{72-2x}Cl_{24}(H_2O)_y$ où x varie par unités de 0 à 19, la valeur minimum du rapport Cu/Cl dans les solides, soit 1,208, étant imposée par la limite de solubilité du chlorure neutre dans l'eau à basse température.

Par ailleurs, en fonction du temps, nous avons constaté une transformation par étapes des sels décrits [(1), (2)] ,dont le terme final serait le trihydroxychlorure. Du point de vue de la composition globale, il apparaît donc que ces transformations se réalisent par transfert de groupements OH-Cu-OH et de molécules d'eau entre le réseau cristallin et la solution



mère. Ces échanges s'effectueraient par unités à l'échelle de la maille élémentaire plutôt que de façon statistique, et jusqu'à concurrence d'un certain nombre au-delà duquel ils provoqueraient un réarrangement de la structure, devenue instable.

D'un point de vue théorique, partant du motif de la paratacamite $Cu_{48} (OH)_{72}Cl_{24}$ de groupe d'espace R $\overline{3}$ *m*, on peut envisager que le remplacement du quart du nombre des atomes de cuivre, conduirait à la forme B *bcm*. En fait, le sel en Cu_{36} auquel on aboutirait n'a été observé, à 0°C, que sous forme d'une phase instable de composition $Cu_{36} (OH)_{48}Cl_{24} (H_2O)_{20}$ qui laisse encore voir, comme les sels en Cu_{35} obtenus dans les mêmes conditions (2), une série de raies de diffraction dues à la forme R $\overline{3}$ *m*, à côté des raies attribuées à la phase orthorhombique.

D'autre part, nous avons montré que la structure du type B *bcm* est stable au moins jusqu'à une composition correspondant aux sels en Cu_{29}. On peut supposer que la limite théorique de stabilité de la forme B *bcm* coïnciderait avec un remplacement de la moitié du nombre des atomes

de cuivre du réseau de la paratacamite, c'est-à-dire avec l'apparition d'un hydroxychlorure Cu (OH) Cl orthorhombique pour lequel Iitaka, Locchi et Oswald ([4]) ont proposé une structure. L'existence de ce composé pouvait en effet être envisagée puisque les hydroxyhalogénures de fer (II), de zinc et d'autres métaux, du type Me (OH) X, présentent à côté de la variété α monoclinique (P $2_1/c$) isomorphe de Cu (OH) Cl obtenu par voie sèche, la variété β orthorhombique (P *cab*) [([5]), ([6])]. Le fait que cette dernière forme n'ait pas été observée dans le cas de Cu (OH)Cl, peut s'expliquer si l'on considère que la phase la moins basique que nous ayons pu obtenir par étude du système $CuCl_2$-CuO-H_2O de — 30 à 200°C, a pour composition $Cu_{29} (OH)_{34}Cl_{24} (H_2O)_{30 \text{ et } 35}$.

(*) Séance du 20 décembre 1971.

(1) L. Walter-Lévy et M. Goreaud, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2623.

(2) L. Walter-Lévy et M. Goreaud, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 740.

(3) M. Goreaud, *Thèse*, Caen, 1970.

(4) Y. Iitaka, S. Locchi et H. R. Oswald, *Helv. Chim. Acta*, 44, 1961, p. 2095.

(5) H. R. Oswald et W. Feitknecht, *Helv. Chim. Acta*, 44, 1961, p. 847.

(6) R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, 2e éd., 1965.

Laboratoire de Chimie minérale A
de l'U. E. R. de Sciences,
esplanade de la Paix,
14-Caen, Calvados.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur quelques borates anhydres de lithium* $x B_2O_3 . y Li_2O$ *avec* $x \leq y$. Note (*) de M. **Roger Bouaziz** et Mme **Colette Maraine**, présentée par M. Georges Champetier.

Le binaire Li_2O-$LiBO_2$ a été réexaminé par A. T. D. recoupée par des études aux rayons X et dilatométrique. Les espèces participant aux équilibres entre phases condensées sont : Li_3BO_3 (variétés α et β), $Li_4B_2O_5$, $Li_6B_4O_9$ (variétés α et β) et $LiBO_2$ (variétés α, β et γ). De nombreux invariants métastables peuvent s'établir; quelques variétés cristallines signalées sont confirmées dans ce travail.

La recherche de borates de lithium à caractère alcalin a fait l'objet de deux études antérieures [(1), (2)]. Cependant, l'absence de contrôle de l'atmosphère et la nature des produits de départ [lithine (1) ou carbonate de lithium (2)], pouvaient conduire au détitrement des mélanges. De plus, l'existence de différentes variétés allotropiques signalées pour un certain nombre d'espèces nécessitait une nouvelle investigation.

Les mélanges sont préparés à partir de Li_2O pur et de $LiBO_2$ obtenu par déshydratation de $LiBO_2 . 8 H_2O$ cristallisant à partir des solutions aqueuses [(1), (3)]. Toutes les manipulations et études thermiques sont réalisées dans des enceintes étanches, en atmosphère d'azote U desséché et privé des dernières traces d'oxygène.

Les mélanges étudiés présentent des compositions comprises entre 0 et 83 % en poids de B_2O_3. Le diagramme (*fig.* 1) a été représenté, pour plus de clarté, dans une zone s'étendant de 43 à 62 %.

Les études thermique et calorimétrique, recoupées par des examens radiocristallographiques et dilatométriques, conduisent à de nombreux équilibres invariants. Les espèces chimiques rencontrées sont les suivantes :

L'oxyde de lithium Li_2O, préparé par déshydratation de la lithine, est obtenu avec une pureté > 99 %. Sa fusion se situe à 1453 ± 3°C, elle est donc encadrée par les valeurs signalées [(4) à (6) et (7) ,(8)]. L'enthalpie de fusion a été évaluée à 8,5 kcal.mole^{-1} en comparant avec les signaux d'A. T. D. obtenus lors de la fusion de CaF_2. L'étude thermique ne révèle pas d'autres formes cristallines.

Le monoborate tribasique Li_3BO_3 ou $B_2O_3 . 3 Li_2O$; le composé (1-3) est signalé dans plusieurs travaux; différentes structures lui sont attribuées [(9), (10), (11)] mais les domaines de stabilité n'en sont pas définis :

— la variété β stable à l'ambiance montre une symétrie monoclinique [(9), (10)];

— la variété α est issue de la précédente par une énantiotropie située à 700°C. Son diagramme de poudre n'a pu être isolé malgré des trempes sévères; cette variété donne lieu soit à une péritexie stable à 730°C, soit à une fusion métastable à 760°C.

Le monoborate dibasique $Li_4B_2O_5$ ou $B_2O_3.2\,Li_2O$; le borate (1-2) est mentionné avec deux variétés (2) caractérisées par leur diagramme de poudre. D'après ces auteurs, les deux formes existent entre 600 et 650°C,

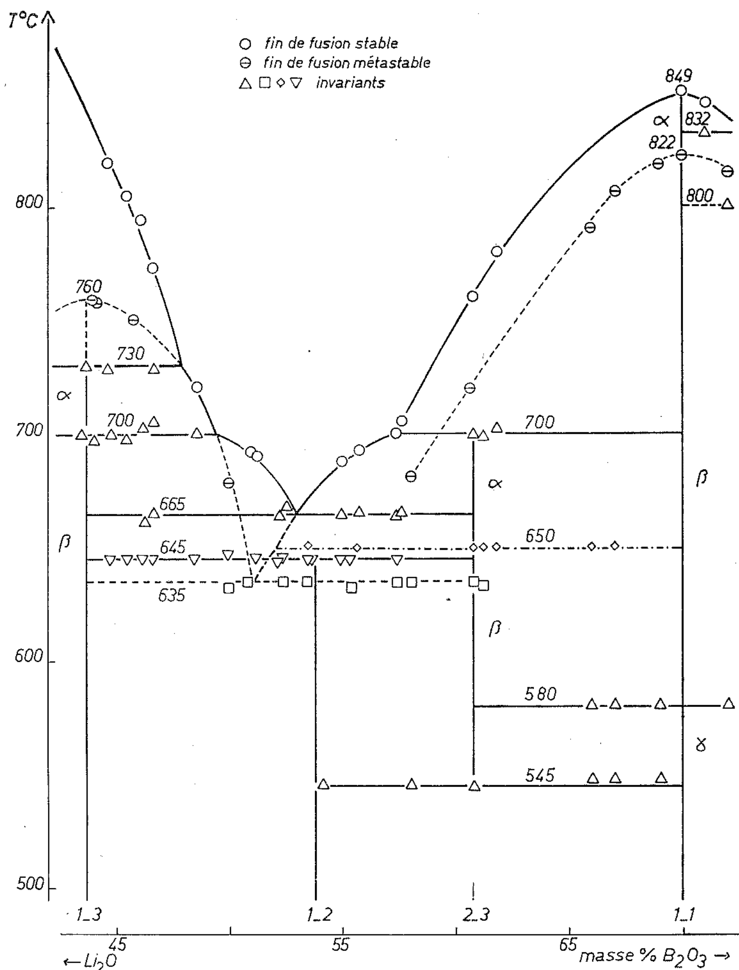


Fig. 1

avec une transformation cristalline à 618°C. Par ailleurs, deux variétés orthorhombique et monoclinique sont indexées (10). Dans ce travail :

— la variété orthorhombique a été obtenue à la température ambiante par recuit de mélanges de composition stœchiométrique. Elle donne lieu à une décomposition péritectoïde à 645°C;

— la variété monoclinique ne s'est pas manifestée.

Le diborate tribasique $Li_6B_4O_9$ ou $2\,B_2O_3.3\,Li_2O$; le composé (2-3) serait stable à la température ambiante [(1), (2)]. Dans ce travail, seuls

des recuits vers 600°C de mélanges de compositions convenables conduisent à une variété β qui peut être maintenue par trempe dans l'azote liquide. Une variété α plus stable se manifeste au-dessus de 650°C; elle apparaît nettement sur le cliché de rayons X effectué à température croissante (*fig.* 2) et subit, à 700°C, une décomposition péritectique.

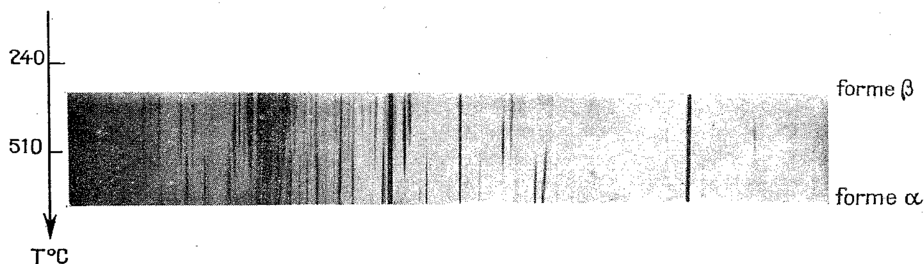


Fig. 2

Cliché de diffraction X à température croissante du diborate tribasique.

Le monoborate $LiBO_2$ ou $B_2O_3.Li_2O$; le borate (1-1) possèderait plusieurs structures cristallines obtenues soit lors de la déshydratation de $LiBO_2.8\,H_2O$ ([12]), soit lors d'études réalisées sous des pressions élevées [([13]), ([14])]. Au cours de traitements thermiques variés à la pression atmosphérique, trois formes se sont manifestées et participent aux équilibres :

— la variété γ quadratique ([13]) est stable jusqu'à 580°C;

TABLEAU

Température (°C)	Équilibres	Phases en présence		
545	Eutectoïde	$(1\text{-}2) + (1\text{-}1)_{(\gamma)}$	⇌	$(2\text{-}3)_{(\beta)}$
580	Allotropie crist.	$(1\text{-}1)_{(\gamma)}$	⇌	$(1\text{-}1)_{(\beta)}$
635	Eutectique mét.	$(1\text{-}3)_{(\alpha)} + (2\text{-}3)_{(\beta)}$	⇌	liq. (51,1 %)
645	Péritectoïde	(1-2)	⇌	$(1\text{-}3)_{(\beta)} + (2\text{-}3)_{(\beta)}$
650	Allotropie crist.	$(2\text{-}3)_{(\beta)}$	⇌	$(2\text{-}3)_{(\alpha)}$
665	Eutectique	$(1\text{-}3)_{(\beta)} + (2\text{-}3)_{(\alpha)}$	⇌	liq. (53 %)
700	Péritectique	$(2\text{-}3)_{(\alpha)}$	⇌	$(1\text{-}1)_{(\beta)}$ + liq. (57,3 %)
700	Allotropie crist.	$(1\text{-}3)_{(\beta)}$	⇌	$(1\text{-}3)_{(\alpha)}$
730	Péritectique	$(1\text{-}3)_{(\alpha)}$	⇌	Li_2O + liq. (48 %)
760	Fusion mét.	$(1\text{-}3)_{(\alpha)}$	⇌	liq.
800	Eutectique mét.	$(1\text{-}1)_{(\beta)} + (2\text{-}1)$	⇌	liq. (73,2 %)
822	Fusion mét.	$(1\text{-}1)_{(\beta)}$	⇌	liq.
832	Eutectique	$(1\text{-}1)_{(\alpha)} + (2\text{-}1)$	⇌	liq. (74 %)
849	Fusion	$(1\text{-}1)_{(\alpha)}$	⇌	liq.
1453	»	Li_2O	⇌	liq.

— la variété β, issue de la précédente, peut conduire à une fusion métastable à 822°C;

— la variété α monoclinique [15], stable aux températures élevées, fond à 849°C. Elle peut cependant être maintenue à la température ordinaire.

Les équilibres invariants stables ou métastables observés font l'objet du tableau.

(*) Séance du 20 décembre 1971.

(1) R. Bouaziz, *Ann. Chim.*, 1961, p. 345.
(2) B. S. R. Sastry et F. A. Hummel, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 42, (5), 1959, p. 216.
(3) W. T. Reburn et W. A. Gale, *J. Phys. Chem.*, 59, n° 1, 1955, p. 19.
(4) L. Brewer et J. Margrave, *J. Phys. Chem.*, 59, 1955, p. 421.
(5) D. L. Hildenbrand, W. F. Hall et N. D. Potter, *J. Chem. Phys.*, 39, (2), 1963, p. 296.
(6) G. Papin, M. Michaud et R. Bouaziz, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1691.
(7) A. E. Van Arkel, E. A. Flood et N. F. H. Bright, *Canad. J. Chem.*, 31, 1953, p. 1009.
(8) W. J. Kroll et A. W. Schlechten, *Metals Technol.*, 14, 1947, p. 2179.
(9) F. Stewner, *Acta Cryst.*, B, 27, 1971, p. 904.
(10) *Index Inorganic to the Powder Diffraction File*, Spec. Tech. Publn., A. S. T. M., Baltimore, 1969.
(11) H. A. Lehmann et H. Wöckel, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 304, 1960, p. 121.
(12) H. A. Lehmann et D. Tiess, *Chem. Techn.*, 11, 1959, p. 5.
(13) M. Marezio et J. P. Remeika, *J. Chem. Phys.*, 44 (9), 1966, p. 3353.
(14) C. H. Chang et J. L. Margrave, *Mat. Res. Bull.*, 2, 1967, p. 929.
(15) W. H. Zachariasen, *Acta Cryst.*, 17, 1964, p. 749.

Laboratoire
de Chimie minérale,
U. E. R.
des Sciences exactes et naturelles,
76-Mont-Saint-Aignan,
Seine-Maritime.

CHIMIE MINÉRALE. — *Les systèmes* Fe-ZrS_2 et Co-ZrS_2. *Structure* M_xZrS_2. Note (*) de MM. **Luc Trichet**, **Joseph Cousseau** et **Jean Rouxel**, présentée par M. Georges Champetier.

Le chauffage en tubes scellés de silice de mélanges intimes de fer ou de cobalt pulvérulents et de disulfure de zirconium ZrS_2, mène à des phases Fe_xZrS_2 ($x \leq 0,37$) et Co_yZrS_2 ($y \leq 0,45$) qui dérivent directement de l'édifice CdI_2 de ZrS_2. Le phénomène est analogue à celui observé dans le cas du nickel.

L'étude des systèmes Fe-ZrS_2 et Co-ZrS_2 a été suivie par voie cristallographique, analyse chimique et mesures de densité. Les résultats obtenus sont comparables à ceux dont nous avons fait mention antérieurement pour le système Ni-ZrS_2 (1).

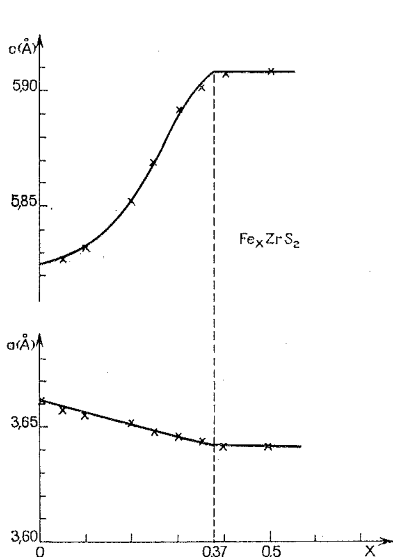


Fig. 1

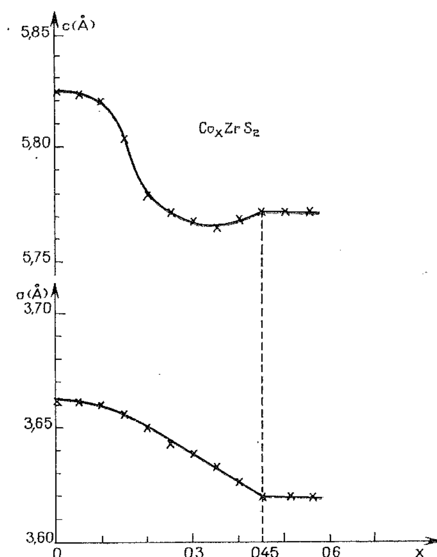


Fig. 2

Fig. 1. — Variation des paramètres a et c dans le système Fe_xZrS_2.

Fig. 2. — Variation des paramètres a et c dans le système Co_xZrS_2.

Les échantillons sont obtenus par réaction directe à 900°C entre le métal pulvérulent très pur, en quantité soigneusement pesée, et le disulfure de zirconium. Nous opérons en tubes scellés de silice revêtus à l'intérieur d'un mince film protecteur de carbone. Avant ouverture, les tubes sont brutalement trempés à l'eau glacée. Les produits de réaction sont noirs.

Les spectres X, réalisés à la chambre de Guinier, sont proches de celui de ZrS_2. Ils en dérivent par évolution continue des paramètres en fonction des teneurs en fer ou en cobalt. Les figures 1, 2 et 3 rendent compte des variations des paramètres a et c dans les systèmes M_xZrS_2 avec M = Fe, Co, Ni. Ces courbes fixent la teneur maximale en élément inséré à $x = 0,37$ pour le fer, $x = 0,45$ pour le cobalt et $x = 0,66$ pour

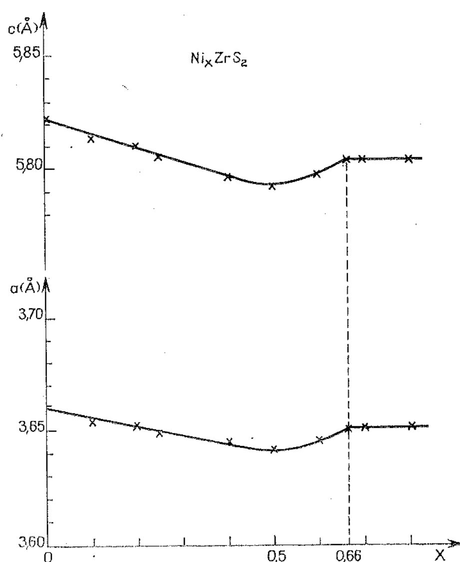


Fig. 3. — Variation des paramètres a et c dans le système Ni_xZrS_2.

le nickel. Ces limites sont confirmées par les mesures de densité (*fig.* 4) : en deçà les valeurs mesurées sont en parfait accord avec celles que l'on peut calculer, en admettant une insertion de métal dans l'édifice CdI_2 de ZrS_2, au-delà elles correspondent au mélange de la forme limite et du métal libre.

Les études structurales réalisées sur un monocristal obtenu par transport sous pression d'iode à partir d'une poudre $Ni_{0,50}ZrS_2$, nous ont permis d'établir qu'il ne s'agissait pas d'un passage structural classique CdI_2-NiAs, avec occupation par le nickel des sites (b) 0, 0, 1/2 du groupe $P\bar{3}m_1$. Nous avons dû au contraire, sur la base des projections de Patterson réalisées à partir des diagrammes de Weissenberg intégrés, placer le nickel en positions du type (d), 1/3, 2/3, $\bar{Z}$ et 2/3, 1/3, Z, complémentaires de celles du soufre (*fig.* 5).

Après plusieurs cycles d'affinement, nous avons trouvé $Z_{Ni} = 0,64$. Le soufre voit sa cote passer de 0,250 à 0,255. Le facteur de reliabilité s'abaisse alors à la valeur R = 0,13. Les facteurs d'agitation thermique

isotropes sont faibles (B = 0,2 pour Zr, 0,6 pour Ni, 0,5 pour S). La position trouvée pour le nickel correspond à un environnement sulfuré tétraédrique applati. Les quatre distances Ni-S sont équivalentes (Ni-S = 2,20 Å).

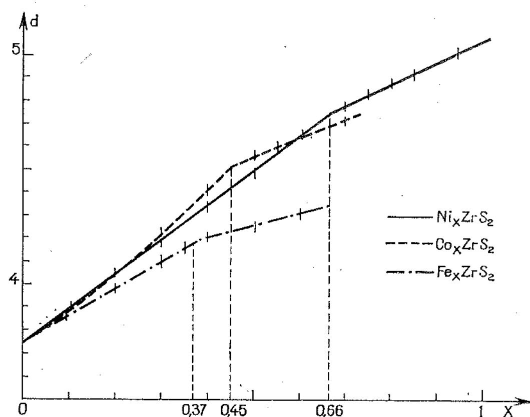


Fig. 4. — Variation de la densité dans les systèmes M_xZrS_2.

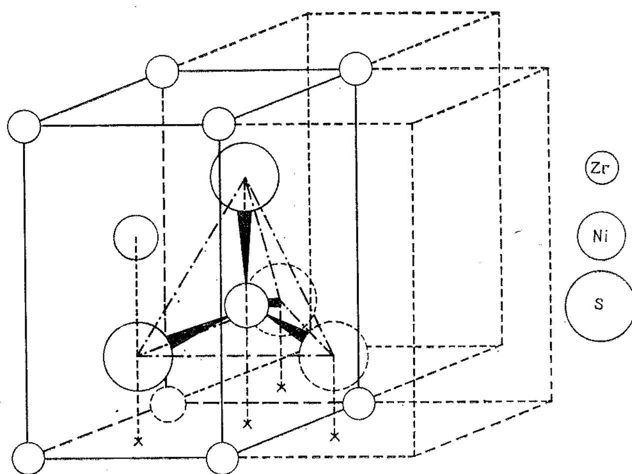


Fig. 5. — Structure Ni_xZrS_2;
le nickel occupant statistiquement $x/2$ de ses sites.

Nous signalons que le cristal étudié a été analysé et que sa composition différait en fait sensiblement de celle de la poudre dont il était issu ($Ni_{0,45}ZrS_2$ au lieu de $Ni_{0,50}ZrS_2$). C'est un fait que nous avons constaté en permanence dans ces systèmes M_xZrS_2.

L'étude menée dans le cas du fer sur $Fe_{0,35}ZrS_2$ et dans le cas du cobalt sur $Co_{0,45}ZrS_2$, s'accorde parfaitement avec les résultats précédents. La cote Z du soufre reste pratiquement la même que pour le nickel ($Z_S = 0,255$

dans le cas du cobalt et 0,254 dans le cas du fer). Les valeurs trouvées pour le métal $Z_{Co} = 0,62$ et $Z_{Fe} = 0,59$ font apparaître une dissymétrie progressive de son environnement sulfuré.

Nous trouvons pour le cobalt trois voisins soufre à 2,21 Å, le quatrième à 2,11 Å, pour le fer trois voisins à 2,30 Å, le quatrième à 1,99 Å. Cette dissymétrie géométrique qui se manifeste (passage d'un groupe ponctuel pseudo-tétraédrique à un état C_{3v} de plus en plus net), implique un certain nombre de conséquences liées à l'état électronique du système : nous nous attachons actuellement à les explorer par voie physicochimique.

(*) Séance du 3 janvier 1972.

(1) L. Trichet et J. Rouxel, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1040.

Laboratoire
de Chimie minérale A,
U. E. R. de Chimie,
B. P. n° 1044,
44-*Nantes,*
Loire-Atlantique.

CHIMIE MINÉRALE. — *Détermination par mesure de forces électromotrices des propriétés thermodynamiques dans le système* Pb-Bi-O *à l'état liquide*. Note (*) de MM. **Bernard Codron**, **Pierre Perrot** et **Gabriel Tridot**, présentée par M. Georges Champetier.

La mesure des f. e. m. dans une pile de concentration d'oxygène permet d'atteindre les enthalpies libres de formation de PbO et Bi_2O_3 liquides purs ainsi que les relations activité-composition dans les alliages Pb-Bi et les mélanges PbO-Bi_2O_3 fondus. La conductibilité de Bi_2O_3 comme celle de PbO se fait par les ions O^{--}.

Dans le cadre des études entreprises au laboratoire sur le développement des monocristaux d'oxydes réfractaires en bains fondus, nous avons été amenés à nous intéresser aux propriétés thermodynamiques des solvants utilisés, et en particulier à celles des mélanges d'oxydes PbO-Bi_2O_3, base de nombreux flux.

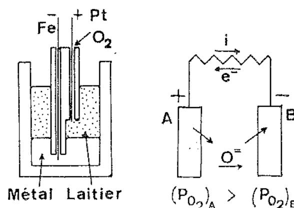


Fig. 1. — Schéma du montage et principe de fonctionnement.

Cette Note est relative à la mesure des enthalpies libres de formation des oxydes purs et à celle des relations activité-composition dans les alliages Pb-Bi et les mélanges PbO-Bi_2O_3 fondus. La technique utilisée est celle des piles de concentration d'oxygène (*fig.* 1). La force électromotrice est reliée aux potentiels oxygène par :

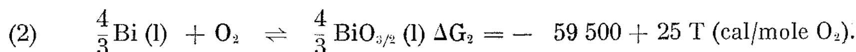
$$E = \frac{-\Delta G}{n\,F} = \frac{RT}{4\,F}\,\mathrm{Log}\,\frac{(P_{O_2})_A}{(P_{O_2})_B},$$

$(P_{O_2})_A = 1$ atm; $(P_{O_2})_B$ représente la pression d'oxygène à l'équilibre métal-laitier. L'électrode de référence est en platine, l'électrode indicatrice en fer qui ne réagit pas sur Pb, ni sur Bi. Les valeurs lues doivent être corrigées de la f. e. m. parasite due au couple Fe-Pt.

Les enthalpies libres ainsi mesurées varient linéairement avec la température :



(1) $2\,Pb\,(l) + O_2 \rightleftharpoons 2\,PbO\,(l)\quad \Delta G_1 = -\,102\,500 + 45\,T$ (cal/mole O_2),



(2) $\frac{4}{3} Bi\,(l) + O_2 \rightleftharpoons \frac{4}{3} BiO_{3/2}\,(l)\quad \Delta G_2 = -\;59\,500 + 25\,T$ (cal/mole O_2).

Les résultats relatifs au système Pb-PbO sont en excellent accord avec ceux de Minenko et Ivanova [1] et de Sridhar et Jeffes [2] obtenus à l'aide de dispositifs analogues. Les potentiels oxygène ainsi déterminés sont toutefois légèrement supérieurs à ceux, provenant de mesures d'équilibre, communément admis dans les tables [[3] à [8]]. Les travaux relatifs à l'équilibre Bi-Bi_2O_3 sont par contre peu nombreux [1] et les résultats sont affectés d'une incertitude élevée, de $\pm$ 6 kcal/mole O_2.

L'équation reliant E et ΔG n'est rigoureuse que si la conductibilité électrique du laitier est purement ionique. S'il en est bien ainsi pour PbO, il est nécessaire de le vérifier dans le cas de Bi_2O_3 afin de confirmer l'expression proposée pour ΔG_2.

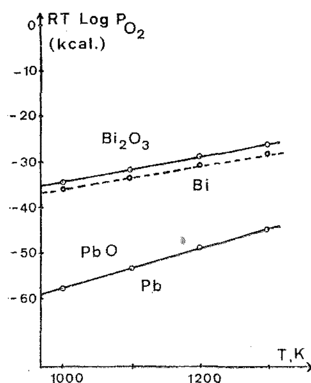
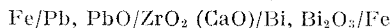


Fig. 2. — Enthalpie libre de formation des oxydes PbO et Bi_2O_3 (traits pleins : oxyde fondu comme électrolyte; traits pointillés : zircone stabilisée comme électrolyte).

La force électromotrice de la pile :



Fe/Pb, PbO/ZrO_2 (CaO)/Bi, Bi_2O_3/Fe

permet d'atteindre directement la pression d'oxygène à l'équilibre Bi-Bi_2O_3, celle de l'équilibre Pb-PbO étant prise comme référence, car la conduction du courant dans la zircone stabilisée à la chaux utilisée comme électrolyte solide se fait exclusivement par ions $O^{=}$.

La figure 2 montre, qu'aux incertitudes expérimentales près, les deux techniques fournissent la même pression d'oxygène à l'équilibre Bi-Bi_2O_3.

Le dispositif de la figure 1 permet également de mesurer les activités dans les alliages Pb-Bi ou dans les mélanges fondus Bi_2O_3-PbO.

Dans le premier cas, l'alliage doit être en équilibre avec PbO pur. L'activité du plomb est liée à la pression d'oxygène mesurée $(P_{O_2})_{all}$ par la relation

$$(P_{O_2})_{Pb/PbO} = a_{Pb}^2 . (P_{O_2})_{all}.$$

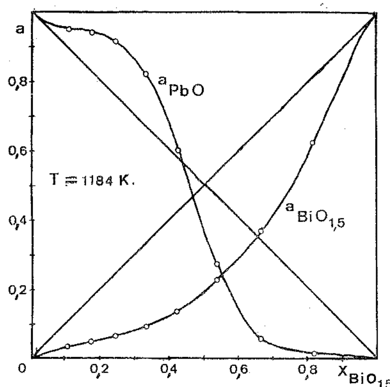


Fig. 3. — Relation activité-composition dans les mélanges fondus Bi_2O_3-PbO.

Les activités obtenues sont en bon accord avec celles proposées antérieurement [(3), (9)]. Les alliages liquides Pb-Bi forment, avec une bonne approximation, une solution régulière :

$$a_i = x_i \exp\left[\frac{-1400}{RT}(1 - x_1)^2\right] \qquad (i = \text{Pb ou Bi}).$$

Dans le deuxième cas, le mélange d'oxydes fondus doit être en équilibre avec le bismuth liquide pur. L'activité de $BiO_{3/2}$ est liée à la pression d'oxygène mesurée $(P_{O_2})_{sol}$ par la relation

$$(P_{O_2})_{Bi/BiO_{1,5}} = a_{BiO_{1,5}}^{-4/3} \cdot (P_{O_2})_{sol}.$$

L'activité de PbO dans le flux est ensuite calculée par intégration de l'équation de Gibbs-Duhem. Les résultats, représentés sur la figure 3 peuvent également être exprimés sous forme analytique :

$$\gamma_{BiO_{1,5}} = \exp\left[(1 - x_{BiO_{1,5}})^2 (-7,6\, x_{BiO_{1,5}} - 0,46)\right],$$
$$\gamma_{PbO} = \exp\left[(1 - x_{PbO})^2 (+7,6\, x_{PbO} - 4,27)\right].$$

(*) Séance du 3 janvier 1972.

(1) MINENKO et IVANOVA, *Ukr. Khim. Zh.*, 29, 1963, p. 1160.
(2) SRIDHAR et JEFFES, *Trans. Inst. Min. Met.*, 76, 1967, p. 44.
(3) KUBASCHEWSKI et EVANS, *La Thermochimie en métallurgie*, Gauthier-Villars, Paris, 1964.
(4) COUGHLIN, U. S. Bur of Mines, Bull. 542, 1954.
(5) RICHARDSON et WEBB, *Trans. Inst. Min. Met.*, 64, 1955, p. 529.
(6) MATSUSHITA et GOTO, *J. Fac. Eng. Tokyo Univ.*, 27, 1964, p. 217.
(7) ELLIOTT et GLEISER, *Thermochemistry for Steelmaking*, Pergamon Press, Oxford, 1960.
(8) ALCOCK et BEDFORD, *Trans. Faraday Soc.*, 60, 1964, p. 822.
(9) CHIPMAN et ELLIOTT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 2682.

Laboratoire de Thermodynamique des Solides,
École Nationale Supérieure de Chimie de Lille,
B.P. n° 40,
59-*Villeneuve d'Ascq, Nord.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Identification de quelques phases solides résultant de l'action de* As_2O_3 *sur* H_2SO_4 *concentré, et divers oléums.* Note (*) de MM. **René Mercier** et **Jean Bernard**, présentée par M. Georges Champetier.

La dissolution à chaud de As_2O_3 dans H_2SO_4 et divers oléums conduit, par cristallisation, à divers composés d'addition entre As_2O_3 et SO_3. Trois composés définis : As_2O_3, SO_3; As_2O_3, 3 SO_3 et As_2O_3, 6 SO_3 ont été ainsi préparés. Les paramètres des mailles cristallines sont déterminés par diffraction aux rayons X sur des monocristaux.

Dans une Note précédente ([1]) consacrée au composé d'addition As_2O_3, SO_3, nous avons signalé que ce corps pouvait être obtenu par action de As_2O_3 sur l'acide sulfurique concentré. Il était normal, à la suite de ce travail, de tenter d'étudier systématiquement l'action de As_2O_3 sur des acides ou des oléums de diverses concentrations et d'identifier les diverses phases solides susceptibles de se former. Un tel problème a déjà été envisagé par divers auteurs [([2]), ([3]), ([4])], et en particulier par Adie ([2]) qui prétend avoir isolé les composés suivants : As_2O_3, SO_3 ; As_2O_3, 2 SO_3 et As_2O_3, 4 SO_3. Nous avons pensé qu'une étude radiocristallographique permettrait de discuter de ces résultats.

La méthode de préparation est la suivante :

— L'oléum est placé dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux et d'un tube à P_4O_{10}. Le liquide est porté au voisinage de l'ébullition et une quantité déterminée de As_2O_3 est mise au contact du liquide. La dissolution est assez rapide. On laisse ensuite le mélange réactionnel se refroidir jusqu'à la température de 30° maintenue constante par l'emploi d'un thermostat. Une agitation énergique pendant plusieurs heures permet d'obtenir la précipitation d'un solide blanc et de créer un équilibre entre les deux phases. On laisse ensuite décanter pendant 24 h.

— Les résultats dépendent de la concentration de l'acide ou de l'oléum. Ils peuvent être résumés de la façon suivante :

- Si la concentration en acide est comprise entre 85 et 98 %, on observe la formation de As_2O_3, SO_3 de maille orthorhombique ([1]). La méthode des restes confirme cette formule.
- En opérant avec un oléum de teneur en SO_3 comprise entre 2 et 5 %, on obtient un composé défini de formule As_2O_3, 3 SO_3. Cette formule est confirmée par la méthode des restes et par analyse thermogravimétrique.
- Avec un oléum de concentration en SO_3 comprise entre 10 et 40 %, le diffractogramme X de la poudre obtenue est caractéristique et identique pour tous les essais. Les dosages sont malaisés et donnent des résultats trop imprécis. Compte tenu du fait que le composé défini As_2O_3, 6 SO_3 (dont le spectre X est identique aux précédents)

a été obtenu par synthèse directe entre SO_3 et As_2O_3, il est légitime d'attribuer cette formule à la phase solide obtenue par cristallisation.

Cette description n'est pas complète, mais nous nous sommes contentés d'expliciter dans ce travail les phases solides dont nous avons pu définir sans ambiguïté la composition chimique et pour lesquelles des monocristaux ont été obtenus.

Nous devons signaler que :

— si la concentration en acide est voisine de 100 %, on obtient une nouvelle phase solide X, nettement individualisée au point de vue spectral, mais dont la composition n'a pu encore être précisée de façon certaine;

— pour un oléum de teneur en SO_3 comprise entre 5 et 10 %, il apparaît une phase solide Y de nature encore indéterminée;

— pour un oléum de teneur en SO_3 supérieure à 40 %, un troisième composé solide Z cristallise.

Les trois composés définis As_2O_3, SO_3; As_2O_3, 3 SO_3 et As_2O_3, 6 SO_3 sont obtenus également en gros monocristaux (2-3 mm) en opérant en tube scellé mais en laissant la cristallisation se dérouler lentement à 60°. On ouvre le tube en boîte à gants et on introduit les monocristaux dans des tubes de Lindemann scellés aussitôt après. Ces cristaux s'« effleurissent » superficiellement, mais la poudre ainsi formée ne gêne nullement l'étude du monocristal sous-jacent par diffraction aux rayons X.

L'étude radiocristallographique de As_2O_3, SO_3 a été publiée dans une Note antérieure ([1]).

Nous décrivons ci-après les études par diffraction X réalisées sur les composés As_2O_3, 3 SO_3 et As_2O_3, 6 SO_3.

Étude radiocristallographique de As_2O_3, 3 SO_3. — Le monocristal est orienté suivant une rangée [ool] du réseau réciproque.

La maille élémentaire est monoclinique.

Les paramètres de cette maille sont, à 20° :

$$a = 16{,}63\ \text{Å} \pm 0{,}05\ \text{Å},\quad b = 6{,}68\ \text{Å} \pm 0{,}01\ \text{Å},\quad c = 6{,}68\ \text{Å} \pm 0{,}01\ \text{Å},$$
$$\beta = 94°30' \pm 20'.$$

La comparaison des clichés obtenus en chambre de précession sur les strates $h\,0\,l$ et $h\,1\,l$ permet de déterminer la condition de diffraction suivante :

$$h\,0\,l \Rightarrow h = 2\,n.$$

Les groupes spatiaux possibles sont : C_s^2 et C_{2h}^4.

Étude radiocristallographique de As_2O_3, 6 SO_3. — Les monocristaux ont la forme d'un bâtonnet dont l'axe correspond au paramètre b. La maille est également monoclinique.

TABLEAU

As_2O_3, 3 SO_3

d_{obs} (Å)	$\frac{I}{I_0}$	$h\ k\ l$
6,64........	4	0 0 1
5,38........	4	$\bar{2}$ 0 1
5,20........	10	2 1 0
5,01........	6	2 0 1
4,71........	5	0 1 1
4,17........	3	4 0 0
4,00........	2	2 1 1
3,66........	4	$\bar{4}$ 0 1
3,53........	4	4 1 0
3,405.......	2	4 0 1
3,33........	7	0 0 2
3,28........	6	1 2 0
3,20........	4	$\bar{4}$ 1 1
3,10........	4	2 2 0
3,045.......	2	4 1 1
2,966.......	3	5 1 0
2,855.......	2	3 2 0
2,742.......	5	2 1 2
2,696.......	2	$\bar{4}$ 0 2
2,665.......	2	$\bar{3}$ 2 1
2,623.......	2	$\bar{6}$ 0 1
2,594.......	2	4 2 0
2,551.......	2	6 1 0
2,499.......	4	4 0 2
2,101.......	6	$\bar{4}$ 2 2
2,060.......	3	3 3 0
1,961.......	2	4 3 0

As_2O_3, 6 SO_3

d_{obs} (Å)	$\frac{I}{I_0}$	$h\ k\ l$
6,83........	3	$\bar{2}$ 0 1
4,84........	10	4 0 0
4,71........	2	0 0 2
4,59........	9	0 1 1
4,47........	5	$\bar{1}$ 1 1
4,29........	6	$\bar{2}$ 0 2
4,19........	7	2 0 2
4,09........	7	3 1 0
3,57........	4	4 1 0
3,51........	2	0 1 2
3,46........	4	$\bar{1}$ 1 2
3,44........	3	1 1 2
3,36........	4	$\bar{4}$ 1 1
3,31........	5	4 1 1
3,23........	3	6 0 0
3,13........	4	0 0 3
3,08........	1	$\bar{6}$ 0 1
3,04........	1	6 0 1
2,945.......	2	5 0 2
2,690.......	7	{ $\bar{6}$ 0 2 ; 0 1 3 }
2,620.......	7	0 2 0
2,570.......	4	5 1 2
2,510.......	1	$\bar{1}$ 2 1
2,420.......	3	8 0 0
2,235.......	4	$\bar{2}$ 2 2
2,220.......	3	2 2 2
2,150.......	2	3 2 2

L'observation des strates $h\,k\,0$ et $h\,0\,l$ permet d'éliminer la condition de diffraction générale : $h + k = 2\,n$ et de confirmer la règle de diffraction

$$h\,0\,l \Rightarrow h = 2\,n.$$

Il faut retenir également une seconde condition de diffraction

$$0\,k\,0 \Rightarrow k = 2\,n.$$

Les paramètres de cette maille monoclinique sont :

$$a = 19{,}36\ \text{Å} \pm 0{,}04\ \text{Å},\quad b = 5{,}25\ \text{Å} \pm 0{,}01\ \text{Å},\quad c = 9{,}42\ \text{Å} \pm 0{,}02\ \text{Å},$$
$$\beta = 91^\circ 30' \pm 10'.$$

Compte tenu des conditions de diffraction citées ci-dessus, le groupe spatial dans lequel cristallise le composé As_2O_3, 6 SO_3 est C_{2h}^5.

Dans le tableau se trouvent résumées, pour chacun de ces deux composés définis, les distances interréticulaires relatives aux raies de poudre, leurs intensités respectives ainsi que leur indexation dans les mailles monocliniques correspondantes.

Ce travail a été conduit parallèlement à une étude des phases solides résultant de l'action directe de SO_3 sur As_2O_3, étude dont les résultats n'ont été que partiellement publiés [1].

Il est remarquable que les trois composés auxquels nous avons consacré ce travail : As_2O_3, SO_3; As_2O_3, $3\,SO_3$ et As_2O_3, $6\,SO_3$ s'obtiennent, soit :

— par action de As_2O_3 sur divers oléums et acides;

— par action directe de SO_3 sur As_2O_3.

Une étude partielle de cette synthèse directe a été réalisée par Weber en 1886 [5].

Par contre, il ne semble pas que les phases X et Y, auxquelles nous avons fait allusion, s'obtiennent par action directe de SO_3 sur As_2O_3.

(*) Séance du 10 janvier 1972.

(1) R. Mercier, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 608.
(2) R. H. Adie, *J. Chem. Soc.*, 55, 1889, p. 157-163.
(3) A. Stavenhagen, *Z. angew. Chem.*, 6, 1893, p. 283-284.
(4) C. Schultz-Sellack, *Chem. Ber.*, 4, 1871, p. 109-114.
(5) R. Weber, *Chem. Ber.*, 19, 1886, p. 3185-3190.

Laboratoire de Chimie physique,
Faculté des Sciences et des Techniques,
32, *rue Mégevand,*
25-*Besançon, Doubs.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Synthèse et structure cristalline de* Cs_2VF_6. Note (*) de MM. **Alain Carpy** et **Kjell Waltersson**, présentée par M. Henri Moureu.

Cs_2VF_6 cristallise dans le système orthorhombique avec le groupe spatial C *cmm* et les paramètres $a = 15{,}25$ Å, $b = 6{,}49$ Å et $c = 7{,}01$ Å. La structure a été déterminée avec un facteur de reliabilité de 3 % pour 472 réflexions *hkl* indépendantes observées. Le réseau est formé d'octaèdres isolés $(VF_6)^{2-}$ entre lesquels s'insèrent les atomes de césium.

L'étude structurale de la phase Cs_2VF_6 se rattache aux travaux effectués au laboratoire sur les composés fluorés et oxyfluorés des éléments de transition.

Préparation. — Un mélange équimoléculaire d'anhydride vanadique V_2O_5 et de sesquioxyde de vanadium V_2O_3 est dissous dans une solution d'acide fluorhydrique à 40 %. On ajoute une quantité de carbonate de césium Cs_2CO_3 telle que le rapport Cs/V soit égal à 2. A pH 5, il se forme des cristaux prismatiques de couleur bleue.

La détermination de la structure cristalline permet de leur attribuer la formule Cs_2VX_6.

Un spectre infrarouge dans la région comprise entre 250 et 4 000 cm^{-1} n'a pas permis de dénoter de groupements OH dont de très faibles quantités non détectables peuvent remplacer cependant le fluor. Un dosage du fluor par mesure de f. é. m. à l'aide d'une électrode « Orion » montre que ces cristaux ont une composition voisine de Cs_2VF_6 [(1), (2)].

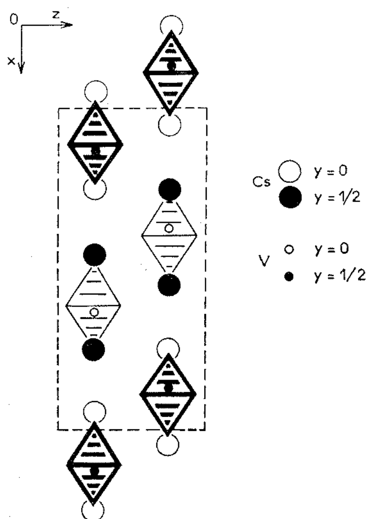
Un composé de formule Cs_2VF_6, préparé par action de fluor dilué sur Cs_2VF_5 à 500°C, a été reporté antérieurement sous trois formes différentes : cubique, hexagonale et rhomboédrique. Cette dernière n'a été isolée qu'une seule fois. Les variétés cubique et hexagonale existaient toujours simultanément (3).

Étude radiocristallographique. — L'étude structurale a été réalisée par diffraction X. Cs_2VF_6 cristallise dans le système orthorhombique. Les paramètres, affinés à partir du spectre de poudre obtenu à l'aide d'une chambre de Guinier, sont : $a = 15{,}25 \pm 0{,}01$ Å, $b = 6{,}49 \pm 0{,}01$ Å et $c = 7{,}01 \pm 0{,}01$ Å. Les règles d'extinction (*hkl*, $h + k = 2n + 1$; $0kl$, $l = 2n + 1$) conduisent aux groupes spatiaux C *cmm*, C *cm* 2_1 et C 2 *cm* (nos 63, 36 et 40) (4). La densité mesurée $d_{obs} = 4{,}03 \pm 0{,}05$ g/cm^3) est bien en accord avec la densité calculée ($d_x = 4{,}07$ g/cm^3) pour quatre motifs Cs_2VF_6 par maille.

Les données nécessaires à la détermination de la structure cristalline ont été collectées à l'aide d'un diffractomètre automatique « Siemens » (radiation K_α du molybdène, filtre de niobium).

La structure a été déterminée avec un facteur de reliabilité, R = 0,03, pour les 472 réflexions *hkl* indépendantes observées, les atomes étant affectés des coefficients d'agitation thermique anisotrope.

Une fonction différence effectuée lorsque R = 0,03 confirme la formule Cs_2VX_6.



Projection idéalisée de la structure de Cs_2VF_6 sur le plan (010).

Description de la structure. — Le réseau de Cs_2VF_6 est constitué d'octaèdres isolés $(VF_6)^{2-}$ déformés. Les atomes de césium s'insèrent entre les groupements $(VF_6)^{2-}$ assurant ainsi la cohésion du réseau (*fig.*).

Dans l'octaèdre $(VF_6)^{2-}$, le vanadium se trouve à une distance de 1,92 ± 0,01 Å des anions formant le plan équatorial. Il est situé en fait en dehors de ce plan, se rapprochant ainsi de l'un des sommets, la distance V—F correspondante étant alors de 1,61 ± 0,01 Å. L'atome de vanadium s'écarte ainsi du plan médian de 0,29 Å environ. La sixième distance V—F est naturellement assez importante : 2,29 ± 0,01 Å. Le vanadium + IV manifeste donc ici une certaine tendance à la coordinence 5. Ce phénomène se retrouve dans un composé oxygéné tel que $K_2V_3O_8$, où le vanadium a une coordinence 5 avec un environnement pyramidal à base carrée [5], oxyfluoré tel que NaV_2O_4F [6] ou encore oxyhydroxylé tel que $VO(OH)_2$ [7].

Le césium occupe deux positions cristallographiques différentes. L'atome de césium Cs_1 est lié à 13 anions (distance moyenne $Cs_1—F = 3{,}13$ Å) tandis que l'atome de césium Cs_2 n'est lié qu'à 11 anions (distance moyenne $Cs_2—F = 3{,}22$ Å).

Des travaux sont en cours pour tenter de préciser dans quelle mesure certains ions OH^- pourraient se substituer aux ions F^-. La détermination structurale fera l'objet d'une publication détaillée dans une revue spécialisée.

(*) Séance du 10 janvier 1972.

(1) J. Roux, *Thèse de Doctorat ès sciences physiques*, Bordeaux 1970.

(2) M. L. F. Bayard, T.G. Reynolds, M. Vlasse, H. L. Mc Kenzie, R. J. Arnott et A. Wold, *J. Solid State Chem.*, 3, 1971, p. 484.

(3) W. Liebe, E. Weise et W. Klemm, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 311, 1961, p. 281.

(4) *International Tables for X-ray crystallography*, Kynoch Press, Birmingham, England, 1969.

(5) J. Galy, Communication privée, 1969.

(6) A. Carpy et J. Galy, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 94, 1971, p. 24.

(7) H. T. Evans Jr et M. E. Mrose, *Acta Cryst.*, 11, 1958, p. 56.

(8) Le Conseil Suédois de Recherche pour les Sciences naturelles nous a apporté son aide financière.

Service de Chimie minérale structurale
de l'Université de Bordeaux I
associé au C. N. R. S.,
351, *cours de la Libération,*
33-*Talence, Gironde*
et
Institut de Chimie minérale
et Chimie physique,
Université de Stockholm,
B. P. n° 6801, S-11386,
Stockholm, Suède.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cyclisations radicalaires; cyclisation oxydante du méthyl-2 heptadiène-2.6 par le système peroxyde de benzoyle-sels de cuivre : Nature de l'entité qui se cyclise.* Note (*) de MM. **Marc Julia** et **Daniel Mansuy**, présentée par M. Henri Normant.

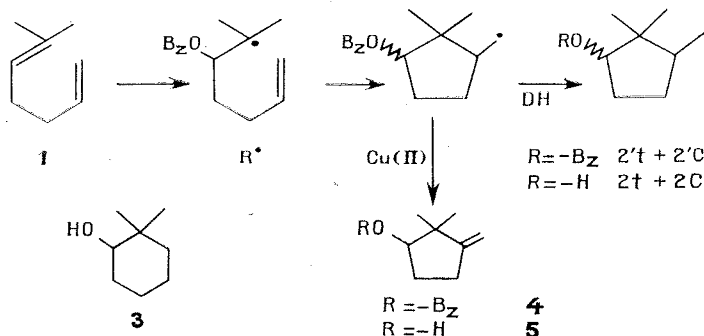
La propriété du radical benzoyloxy de s'additionner sur les doubles liaisons [([1]) à ([4])] plus vite qu'il n'arrache les hydrogènes en α de ces doubles liaisons, a été appliquée à la réalisation de cyclisations oxydantes, comme celles des acétates de géranyle ([5]) et de farnésyle ([6]) ou de diverses oléfines aromatiques ([7]). Dans le cas ou le radical benzoyloxy est créé à partir du système peroxyde de benzoyle-chlorure cuivreux, il est difficile de conclure quant à la nature des entités mises en jeu dans les cyclisations. Pour essayer d'éclaircir ce point, nous avons étudié la réaction du peroxyde de benzoyle, en présence ou non de sels de cuivre, sur le méthyl-2 heptadiène-2.6 **1**.

La réaction, réalisée en l'absence de sels de cuivre, par décomposition à 80°C du peroxyde de benzoyle dans une solution du diène **1** dans l'acétonitrile, conduit à un mélange de benzoates monomères avec un rendement faible ($\simeq$ 20 %). Ce mélange, saponifié, est constitué principalement (95 %) des alcools cyclopentaniques *cis* et *trans*, **2** *c* et **2** *t*; il renferme moins de 2 % d'alcool cyclohexanique **3** [dont nous possédions un échantillon authentique ([8a])].

La structure des alcools **2** *c* et **2** *t* a été confirmée par l'oxydation chromique de leur mélange qui conduit bien à la triméthyl-2.2.3 cyclopentanone (carbonyle à 1745 cm^{-1} en infrarouge) dont les caractéristiques (n_D^{21} 1,4390; semicarbazone, F 211-214°C; oxime, F 102-104°C) sont conformes à celles de la littérature [([8b]), ([8c])].

La réaction, réalisée dans les mêmes conditions mais en présence de quantités catalytiques de chlorure cuivreux et de benzoate cuivrique [ce dernier sel étant ajouté pour favoriser l'oxydation terminale ([4])], conduit à un mélange de benzoates monomères avec un rendement de 40 %. Le produit majoritaire (90 %) de ce mélange a été isolé en CPV préparative : il s'agit du benzoate cyclopentanique, **4**. Son spectre infrarouge comporte les bandes esters (1720, 1275 et 710 cm^{-1}) et les bandes du méthylène (3 085, 1658 et 885 cm^{-1}). Son spectre RMN contient, en plus des signaux des protons aromatiques et cyclopentaniques, un triplet centré à $5{,}12.10^{-6}$ (1 H), un multiplet à $4{,}9.10^{-6}$ (2 H) et un singulet à $1{,}14.10^{-6}$ (6 H). Sa saponification conduit à l'alcool attendu **5** dont le spectre infrarouge indique les bandes de l'hydroxyle à 3 380 cm^{-1} et

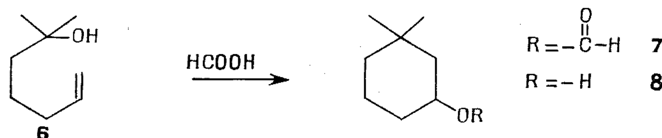
vinyliques à 3 080, 1658 et 882 cm^{-1}, et le spectre RMN, un multiplet centré à $4{,}85.10^{-6}$ (2 H), un triplet à $3{,}76.10^{-6}$ (1 H) et deux singulets à 1,02 et $1{,}05.10^{-6}$ (2×3 H). L'hydrogénation (palladium sur charbon dans le méthanol) de cet alcool conduit aux deux alcools saturés, **2** *c* et **2** *t*, isolés lors de la précédente réaction. Dans le mélange réactionnel des benzoates monomères, les produits correspondant à une cyclisation en C_6 sont en très faible proportion ([9]) : en effet, après saponification et hydrogénation, le mélange obtenu ne contient pas plus de 2 % d'alcool cyclisé en C_6, **3**. Le reste du mélange réactionnel est constitué de benzoates cyclisé en C_5 saturés, **2'** *c* et **2'** *t* et de benzoates non cyclisés.



Ainsi, que la réaction soit catalysée ou non par des sels de cuivre, nous n'avons pu mettre en évidence des produits provenant de l'attaque du radical benzoyloxy sur la double liaison mono-substituée du diène **1**, tout au moins en ce qui concerne les benzoates monomères. Cette réactivité préférentielle du radical benzoyloxy sur les doubles liaisons trisubstituées avait déjà été constatée dans les réactions du peroxyde de benzoyle sur diverses oléfines aromatiques ([7]) et doit pouvoir s'interpréter par la nature électrophile de ce radical ([10]). Toutefois, il faut remarquer que l'attaque de la double liaison monosubstituée par le radical benzoyloxy aurait conduit à un radical intermédiaire possédant en γ-δ une double liaison trisubstituée, situation peu favorable pour une cyclisation ([11]).

L'attaque de la liaison trisubstituée par le radical benzoyloxy conduit par contre à un radical δ insaturé, dont la cyclisation cyclopentanique a de nombreux précédents ([12]). L'obtention de la même taille du cycle en présence de sels de cuivre indique qu'ici encore la cyclisation est de type radicalaire. L'oxydation n'intervient qu'après la cyclisation, pour former la double liaison exocyclique. Si l'oxydation du radical tertiaire R• avait précédé la cyclisation, on aurait obtenu un système cyclohexanique : ceci était prévisible d'après les résultats obtenus pour des cations [([13]), ([14])] et, de plus, nous avons vérifié que la cyclisation de l'alcool **6** [préparé selon ([15])], dans l'acide formique conduisait exclusivement au

formiate cyclohexanique **7** [dont la structure a été établie, après réduction, au niveau de l'alcool **8** par comparaison à un authentique ([16])].



Breslow et coll. avaient conclu, pour d'autres raisons, à la cyclisation d'un radical, dans les réactions du peroxyde de benzoyle, en présence de sels de cuivre, sur les acétates de géranyle et de farnésyle [([5]), ([6])].

Il semble que l'obtention de cycles à six carbones dans ces cyclisations radicalaires [([5]), ([6])] soit imputable à l'état de substitution de la double liaison; des études sont en cours à ce sujet.

(*) Séance du 8 décembre 1971.

([1]) E. C. Kooyman et E. Farenhorst, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 70, 1951, p. 867.
([2]) P. H. Hermans et Van Eyk, *J. Polymer. Sci.*, 1, 1946, p. 407.
([3]) M. S. Kharasch et A. Fono, *J. Org. Chem.*, 24, 1959, p. 606.
([4]) J. K. Kochi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 1572.
([5]) R. Breslow, J. T. Groves et S. S. Olin, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 4717.
([6]) R. Breslow, S. S. Olin et J. T. Groves, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 1837.
([7]) M. Julia et D. Mansuy, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1568.
([8a]) H. C. Brown et G. Zweifel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 2550.
([8b]) L. Ruzicka, C. F. Seidel, H. Schinz et M. Pfeiffer, *Helv. Chim. Acta*, 31, 1948, p. 430.
([8c]) R. L. Frank, R. Armstrong, J. Wiatek et H. A. Price, *J. Amer. Chem. Soc*, 70, 1948, p. 1379.
([9]) Un résultat analogue a été obtenu au laboratoire lors de la cyclisation du carboxy-2 méthyl-2 heptène-6 oate d'éthyle par le tétracétate de plomb, en présence ou non de sels de cuivre : J. M. Salard, *Thèse de* 3e *cycle*, Paris, 1969.
([10]) M. E. Kurz et M. Pellegrini, *J. Org. Chem.*, 1970, p. 990.
([11]) F. Le Goffic, *Thèse de* 3e *cycle*, Paris, 1962.
([12]) M. Julia, *Pure Appl. Chem.*, 15, 1967, p. 167.
([13]) P. D. Bartlett, W. D. Closson et J. J. Cogdell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 1308.
([14]) W. S. Johnson, D. M. Bailey, R. Owyang, R. A. Bell, B. Jacques et J. K. Crandall, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 1959.
([15]) G. H. Elliot et R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.*, 1938, p. 660.
([16]) N. D. Zelinsky, K. Packendorf et E. G. Chochlowa, *Chem. Ber.*, 68, 1935, p. 98.

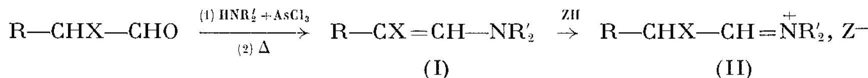
Laboratoire de Chimie,
École Normale Supérieure,
24, *rue Lhomond,*
75-*Paris*, 5e,

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sels d'immonium α-halogénés : obtention à partir d'ènamines β-halogénées, action des amines primaire, secondaire et tertiaire.* Note (*) de M. **Pierre Duhamel**, Mme **Lucette Duhamel** et M. **Jean-Marie Poirier**, présentée par M. Henri Normant.

Des sels d'immonium α-halogénés, $R—CHX—CH=\overset{+}{N}R'_2$, Z^- ont été obtenus par action des acides sur les ènamines β-halogénées. L'action d'une amine primaire sur ces sels conduit à une imine α-halogénée, l'action d'une amine secondaire ou tertiaire à des ènamines β-halogénées. Des diamines α-halogénées ont été isolées dans certains cas avec les amines secondaires. La substitution de l'halogène n'a pas lieu avec les exemples décrits pour lesquels $R = C_2H_5$, C_5H_{11}, X = Cl et R = *t* Bu, X = Cl et Br.

Nous avons décrit récemment la synthèse d'ènamines β-chlorées, bromées et iodée (I), à partir d'aldéhydes α-halogénés et de tris-(dialkylamino)-arsines ou d'amines secondaires en présence de trichlorure d'arsenic [(1), (2), (3)].

Sur ces ènamines halogénées, l'action des acides en solution titrée, acide perchlorique dans l'acide acétique (4) ou chlorure d'hydrogène dans l'éther, conduit à des sels cristallisés (II).



$$R—CHX—CHO \xrightarrow[(2)\ \Delta]{(1)\ HNR'_2 + AsCl_3} \underset{(I)}{R—CX=CH—NR'_2} \xrightarrow{ZH} \underset{(II)}{R—CHX—CH=\overset{+}{N}R'_2,\ Z^-}$$

Les perchlorates sont isolables; les chlorures, moins stables, peuvent être conservés sous éther anhydre, mais s'hydrolysent rapidement au contact de l'air ambiant. Leurs propriétés spectrales indiquent une structure immonium : on remarque en infrarouge un déplacement de 25 à 43 cm^{-1} vers les hautes fréquences par rapport aux ènamines β-halogénées initiales en accord avec les observations de Léonard [(5), (6), (7)]; en RMN, dans le DMSO, ils sont caractérisés par deux protons couplés (tableau I).

Tous les sels sont hydrolysés rapidement en aldéhydes α-halogénés; le perchlorate de **6** a été réduit par $LiAlH_4$ en amine β-halogénée.



$$RCHX—CH_2—NR'_2 \xleftarrow{LiAlH_4} R—CHX—CH=\overset{+}{N}R'_2,\ Z^- \xrightarrow{H_2O} RCHX—CHO.$$

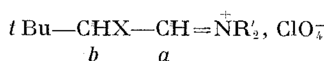
L'action des amines est immédiate. Les expériences ont été réalisées dans l'éther à des températures comprises entre 0 et 20°C. On isole, en général, le sel de l'amine ajoutée avec un rendement théorique.

Une amine primaire conduit à une imine α-halogénée, qui peut être également obtenue à partir d'un aldéhyde α-halogéné (8).



$$R—CHX—CH=\overset{+}{N}R'_2,\ Z^- \xrightarrow{H_2NR''} RCHX—CH=NR'' \xleftarrow{H_2NR''} R—CHX—CHO.$$

TABLEAU I



tBu—CHX—CH=$\overset{+}{N}$R'$_2$, ClO_4^-
b a

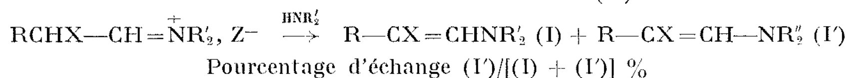
(I) N°	(II) X	(II) NR'_2	RMN (*) (δ.10⁻⁶) H_a (d)	H_b (d)	J_{ab} (Hz)	Infrarouge (cm⁻¹) >C=N⁺<	>C=C< (ènamine I)	Δ	F (°C)
1.......	Cl	NMe_2	7,59	4,00	9	1698	1655	43	255
2.......	Cl	NEt_2	7,73	4,23	10	1670	1645	25	114
3.......	Cl	Pipéridino	7,51	4,10	9	1680	1655	25	213
4.......	Cl	Morpholino	7,75	4,20	9	1680	1650	30	–
5.......	Br	NEt_2	7,84	4,02	10	1670	1645	25	140
6.......	Br	NPr_2	7,89	4,32	10	1670	1642	28	96

(*) Dans DMSO d_6; référence : signal du groupement tBu = 0; d : doublet.

L'imine α-chlorée, tBu—CH_bCl—CH_a=NC_6H_{11}, a été préparée en faisant réagir la cyclohexylamine sur les perchlorates des ènamines **1**, **2**, **3**, **4** ou les chlorures de **1** et **4** [infrarouge : 1662 cm⁻¹; RMN : H_a : 7,55 (d), H_b : 4,10 (d),] J_{ab} : 8 Hz, $CDCl_3$, TMS].

TABLEAU II

Action des amines secondaires sur (II)



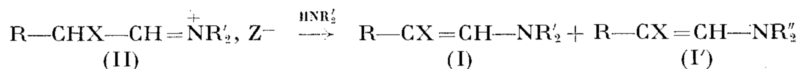
RCHX—CH=$\overset{+}{N}$R'$_2$, Z⁻ $\xrightarrow{HNR''_2}$ R—CX=CHNR'$_2$ (I) + R—CX=CH—NR''$_2$ (I')

Pourcentage d'échange (I')/[(I) + (I')] %

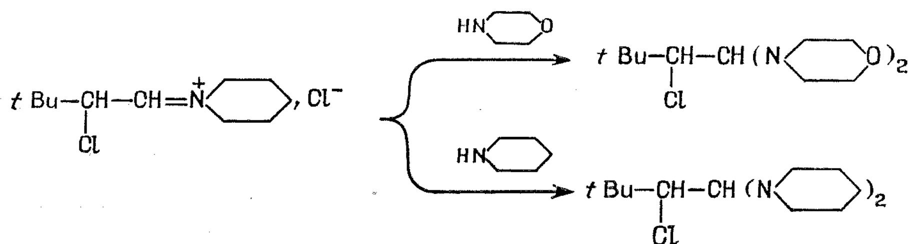
(I) N°	R	X	NR'_2	Z⁻	NR''_2: N◻	N⬡	N⬡O	NEt_2	NPr_2	NisoPr
1.	tBu	Cl	NMe_2	Cl⁻	100	95	98	70	50	0 (c)
2.	–	–	NEt_2	–	68	67	96	(a)	10	0 (c)
3.	–	–	(*)	–	100 (b)	(a), (b)	100 (b)	40	40	0 (c)
4.	–	–	(**)	–	98	–	(a)	56	35	0 (c)
5.	tBu	Br	NEt_2	–	100	100	100	(a)	5	–
7.	–	–	(*)	–	100	(a)	100	50	–	0 (c)
8.	C_2H_5	Cl	NEt_2	–	–	–	–	(a), (b)	–	–
9.	–	Cl	(*)	–	100	(a)	–	–	–	–
1.	tBu	Cl	NMe_2	ClO_4^-	100	90	94	75	–	0 (c)
2.	–	–	NEt_2	–	100	76	97	(a)	17	0 (c)
3.	–	–	(*)	–	100	(a)	100	82 (b)	93	0 (c)
4.	–	–	(**)	–	100	–	(a)	63	74	0 (c)

(a) (I) seul est caractérisable (NR'_2 = NR''_2).
(b) Enamine β-halogénée isolée par distillation.
(c) On observe uniquement la formation de (I).
(*) Pipéridino; (**) Morpholino.

Avec les amines secondaires, nous avons obtenu par distillation ou caractérisé par chromatographie en phase gazeuse, soit l'ènamine initiale (I), soit une ènamine nouvelle (I'), soit les deux (tableau II).

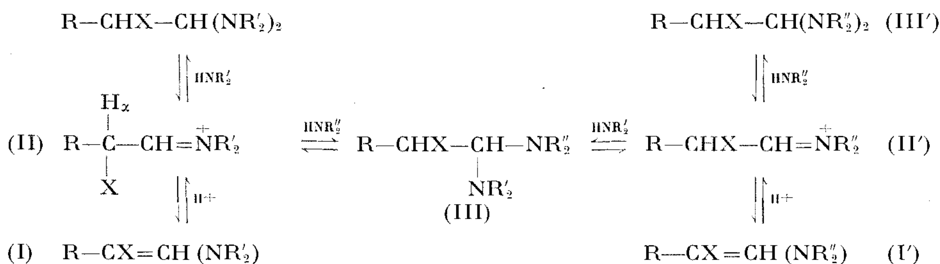


Dans des conditions plus douces, nous avons réussi à isoler deux diamines α-halogénées :



Nous avons vérifié que l'échange n'avait pas lieu au niveau de (I).

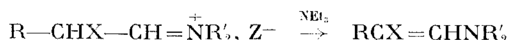
Nous proposons le mécanisme suivant, en accord avec les faits expérimentaux du tableau II :



La réaction évolue vers (I) (élimination), quand l'encombrement de NR'_2 et de NR''_2 augmente, et lorsque l'on passe d'un immonium α-bromé au chloré de même structure; elle évolue vers (I') et (III') (échange d'amine) dans le cas contraire. L'échange plus complet avec les perchlorates peut être relié à la disponibilité plus grande d'un immonium associé à un anion volumineux et peu basique.

L'échange, lorsqu'il est complet, permet la synthèse de nouveaux termes (**3**).

Une amine tertiaire, enfin, régénère l'ènamine halogénée initiale



Cette propriété a été vérifiée avec la plupart des chlorures et perchlorates des ènamines **1** à **9**.

Des triamino-1.1.2 alcanes et des ène-1 diamines-1.2 ont été signalés récemment dans l'action d'amines secondaires sur certains immoniums α-bromés (R = Ph, C_2H_5, C_5H_{11}) ([9]). Nos expériences mettent en évidence l'influence des facteurs électroniques et stériques, la substitution de l'halogène est plus difficile et peut être évitée s'il s'agit du chlore ou si l'halogène est en position néopentylique. Cette substitution est toutefois réalisable en opérant dans des conditions plus dures.

(*) Séance du 20 décembre 1971.

([1]) P. Duhamel, L. Duhamel et J.-M. Poirier, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 957.

([2]) J.-M. Poirier, *Thèse Docteur-Ingénieur*, Rouen, 1971.

([3]) L. Duhamel, P. Duhamel et J.-M. Poirier, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

([4]) F. Pellerin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 283.

([5]) N. J. Leonard et V. W. Gash, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 2781.

([6]) N. J. Leonard et F. P. Hauck, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 5279.

([7]) N. J. Leonard, C. K. Steinhard et C. Lee, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 4027.

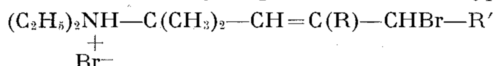
([8]) P. Duhamel, L. Duhamel et J. Y. Valnot, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 957.

([9]) P. Duhamel, L. Duhamel, C. Collet et A. Haider, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1461.

Laboratoire de Chimie organique,
Faculté des Sciences de Rouen,
et de l'I.N.S.C.I.R.,
76-Mont-Saint-Aignan,
Seine-Maritime.

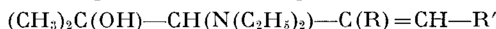
CHIMIE ORGANIQUE. — *Propriétés de bromhydrates d'amines allyliques bromées : action de l'acétate et du carbonate de potassium.* Note (*) de M. **Jean-Yves Le Borgne** et Mlle **Martine Taran**, présentée par M. Henri Normant.

Les bromhydrates d'amines éthyléniques bromées du type



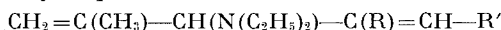
$$(C_2H_5)_2\overset{+}{N}H—C(CH_3)_2—CH=C(R)—CHBr—R' \quad Br^-$$

traités par le carbonate de potassium en excès permettent d'accéder aux amino-alcools :



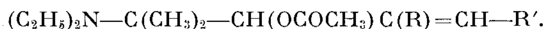
$$(CH_3)_2C(OH)—CH(N(C_2H_5)_2)—C(R)=CH—R'$$

et aux amines diéthyléniques :



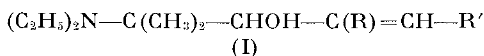
$$CH_2=C(CH_3)—CH(N(C_2H_5)_2)—C(R)=CH—R'$$

L'acétate de potassium conduit, par contre, aux esters acétiques des amino-alcools de transposition allylique :

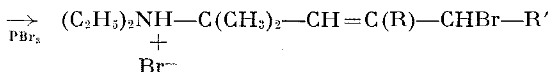


$$(C_2H_5)_2N—C(CH_3)_2—CH(OCOCH_3)\,C(R)=CH—R'.$$

Dans une étude précédente [1] nous avions proposé une méthode générale de préparation d'amino-alcools éthyléniques, à partir des dérivés bromés correspondants. Le comportement anormal [[1], [2]] des composés (II), obtenus par action de PBr_3 sur les amino-alcools de type (I) a permis de mettre en évidence d'autres possibilités réactionnelles :



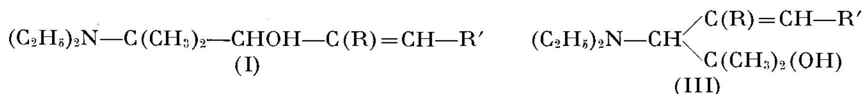
$$\underset{(I)}{(C_2H_5)_2N—C(CH_3)_2—CHOH—C(R)=CH—R'}$$



$$\xrightarrow[PBr_3]{} \underset{(II)}{(C_2H_5)_2\overset{+}{N}H—C(CH_3)_2—CH=C(R)—CHBr—R' \quad Br^-}$$

1. Action du carbonate de potassium en milieu aqueux. — Les composés (II) traité par K_2CO_3 en solution aqueuse conduisent toujours à :

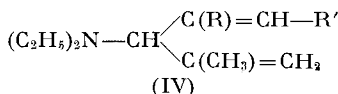
— deux aminoalcools isomères (I) et (III) :



$$\underset{(I)}{(C_2H_5)_2N—C(CH_3)_2—CHOH—C(R)=CH—R'} \qquad \underset{(III)}{(C_2H_5)_2N—CH\begin{cases}C(R)=CH—R'\\C(CH_3)_2(OH)\end{cases}}$$

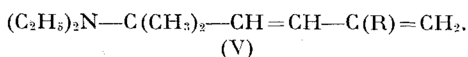
— une amine diéthylénique :

de type (IV) si R' = H,



$$\underset{(IV)}{(C_2H_5)_2N—CH\begin{cases}C(R)=CH—R'\\C(CH_3)=CH_2\end{cases}}$$

de type (V), conjuguée, si $R' = CH_3$,



$$(C_2H_5)_2N—C(CH_3)_2—CH=CH—C(R)=CH_2.$$
(V)

Tableau I

Rendements des différents produits.

R	R'	(I) : Rdt %	(III) : Rdt %	(IV) : Rdt %	(V) : Rdt %
CH_3	H	9	50	8	0
H	H	6	70	5	0
H	CH_3	30	35	0	15

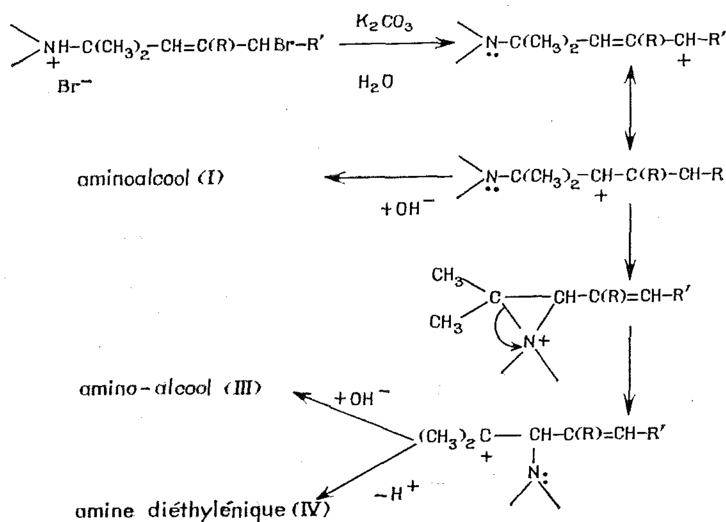
Tableau II

Constantes des aminoalcools (III).

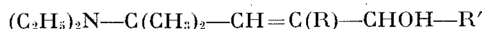
R	R'	$É_p$ (°C/mm Hg)	n_t^D	$d_{4/t}$
CH_3	H	$94/_{15}$	$1,4567/_{23}$	$0,8762/_{23}$
H	H	$76/_{12}$	$1,4447/_{21}$	$0,8628/_{21}$
H	CH_3	$102/_{19}$	$1,4510/_{22}$	$0,8623/_{22}$

L'amine diéthylénique (V) a déjà été préparée par une autre méthode par Bouget ([3]).

La structure de ces composés suggère que le passage de (II) à (III) puisse s'effectuer par une transposition allylique suivie d'une cyclisation en aziridinium, puis réouverture :



Il est à noter qu'aucun aminoalcool correspondant à (II) :



$$(C_2H_5)_2N—C(CH_3)_2—CH{=}C(R)—CHOH—R'$$

n'a pu être mis en évidence; le seul produit se rapportant à cette structure est l'amine diéthylénique conjuguée (V).

2. Préparations des amines diéthyléniques (IV). — Les aminoalcools du type (III) se déshydratent très difficilement en (IV), sous l'action de H_2SO_4 aqueux à 50 % ou de l'acide paratoluène sulfonique au sein du benzène.

Par contre, les amines (IV) sont facilement accessibles, à l'exclusion de tout autre produit de déshydratation :

— soit à partir des aminoalcools (III) par actions successives de PBr_3 et de KCH_3COO;

— soit par action directe de Ag_2CO_3 sur les composés (II).

Tableau III

Constantes des amines diéthyléniques (IV).

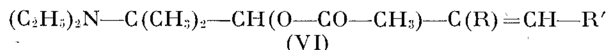
R	R′	$\acute{E}_p$ (°C/mm Hg)	n_t^D	$d_{4/t}$	F (°C) (Picrate)
CH_3	H	$82/_{11}$	$1{,}4550/_{21}$	$0{,}8362/_{21}$	147
H	H	$55/_{15}$	$1{,}4475/_{24}$	$0{,}8009/_{24}$	106

Tableau IV

Préparation des amines (IV).

R	R′	(III) + H_2SO_4 50 % (4 h) (%)	(III) + acide *p*-toluène sulfonique (%)	(III) + PBr_3, $CH_3—COOK$ (%)	(II) + Ag_2CO_3 (%)
H	H	5	0	55	75
CH_3	H	15	5	50	70

3. Préparations d'esters (VI). — Les bromhydrates d'amines bromées (II), traités par l'acétate de potassium en milieu acétonique, à température ordinaire pendant 48 h, conduisent aux esters acétiques (VI) :



$$(C_2H_5)_2N—C(CH_3)_2—CH(O—CO—CH_3)—C(R){=}CH—R' \quad (VI)$$

Tableau V

Rendements et constantes des esters acétiques (VI).

R	R′	Rdt %	$\acute{E}_p$ (°C/mm Hg)	n_t^D	$d_{4/t}$
H	H	35	$109/_{19}$	$1{,}4480/_{21}$	$0{,}9119/_{21}$
H	CH_3	60	$120/_{19}$	$1{,}4525/_{22}$	$0{,}9131/_{22}$
CH_3	H	50	$59/_{06}$	$1{,}4532/_{21}$	$0{,}9224/_{21}$

L'ester (VI) est toujours accompagné de faibles quantités d'aminoalcools (I) et (II), ainsi que d'amines diéthyléniques (IV) et (V).

La saponification de (VI) par la potasse méthanolique conduit de manière quantitative aux aminoalcools (I).

(*) Séance du 20 décembre 1971.

(1) R. Tiollais, J. Huet, H. Bouget et J. Y. Le Borgne, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1509.

(2) J. Y. Le Borgne, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 442.

(3) H. Bouget, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2063 et 2075.

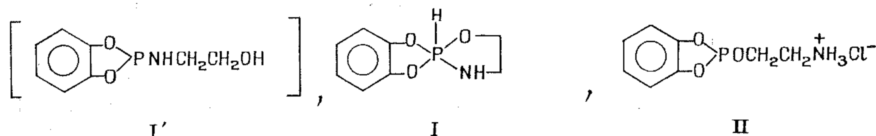
Laboratoire
de Chimie pharmaceutique,
U. E. R. du Médicament,
avenue du Professeur Léon-Bernard,
35-*Rennes, Ille-et-Vilaine.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Propriétés chimiques des spirophosphorannes à liaison* P—H, *formation en milieu acide ou basique.* Note (*) de MM. **Ramon Burgada**, **Daniel Bernard** et **Claude Laurenço**, présentée par M. Henri Normant.

Les auteurs présentent une nouvelle réaction d'« ouverture » des spirophosphorannes à liaison P—H dérivant des amino-alcools par les acides et la réaction inverse de formation du spirophosphoranne par l'action d'une base sur le sel obtenu dans le premier cas.

Nous avons montré récemment que l'influence du milieu (dans le sens acide, basique ou neutre) pouvait jouer un rôle important dans la formation et la transformation des spirophosphorannes à liaison P—H (redistributions, réactions secondaires, déshydratation, etc.). Ceci nous a conduits à proposer trois nouvelles réactions de synthèse. La première se réalise en milieu très faiblement basique : par alcoolyse de la liaison P—N pyrrole ([1]). Les deux autres ont lieu en milieu neutre : par alcoolyse des « diphosphites » ([2]) et par réaction d'échange ([3]).

La poursuite et l'extension de ce travail au cas des aminoalcools nous a conduits a reconsidérer une étude publiée récemment par Kashkin et coll. ([4]). Ces auteurs décrivent la réaction du chloro-2 benzo-4.5 dioxaphospholanne 1.3.2 sur l'éthanolamine en présence et en l'absence de base tertiaire. Dans le premier cas le produit obtenu serait (I') dans le second (II); les preuves de structures basées sur l'infrarouge et la r. m. p. ne sont pas explicitées.



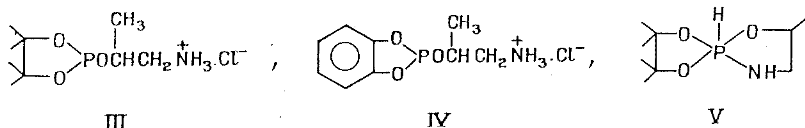
Nous sommes en bon accord avec la structure (II) pour laquelle nous trouvons : δ^{31} P, — 127.10^{-6} [valeur cohérente avec celle trouvée pour le méthoxy-2 benzo-4.5 dioxaphospholanne 1.3.2 : — 127.10^{-6} ([5])].

Par contre (I') existe en réalité sous la forme spirophosphorannique (I). Une dispersion de (II) en milieu benzénique à 20° traitée par un équivalent de triéthylamine donne après filtration du chlorhydrate de triéthylamine [formé par réaction d'échange avec le sel (II)] une solution benzénique qui par évaporation laisse déposer le spirophosphoranne (I) sous forme cristallisée, F 62°.

(I), δ^{31} P + 35.10^{-6}, J_{PH} 830 Hz; δ ^{1}H 6,8.10^{-6} : protons aromatiques; 7,8.10^{-6}, J_{HP} 828 Hz : proton P—H; 2,45 et 3,65.10^{-6}, deux massifs

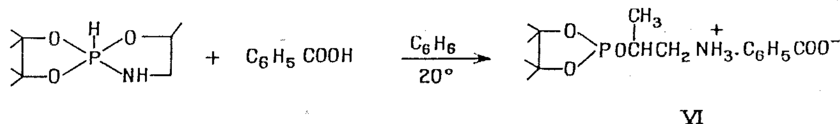
de cinq bandes : protons aliphatiques; $3{,}10.10^{-6}$, J_{HNP} 21 Hz : proton NH. Infrarouge, ν_{PH} 2 425 cm^{-1}, ν_{NH} 3 460 cm^{-1}.

Ce composé ne peut pas être séparé par aminolyse de la liaison P—N $(CH_3)_2$ (7). La réaction de Kashkin en l'absence de base n'est pas exceptionnelle, nous obtenons un résultat analogue dans plusieurs cas, par exemple par réaction du chloro-2 tétraméthyl-4.5 dioxaphospholanne-1.3.2 et du chloro-2 benzo-4.5 dioxaphospholanne-1.3.2 sur la méthyléthanolamine nous obtenons les composés (III) et (IV).



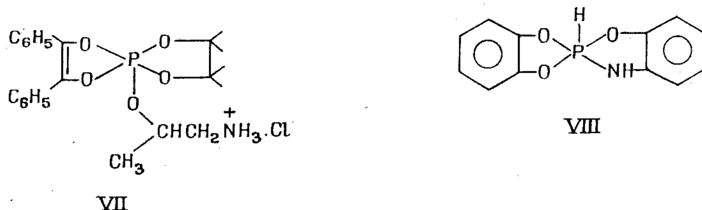
(III), F 60-65°, δ ^{31}P — 147.10^{-6} (C_6H_6). (IV), δ ^{31}P — 130.10^{-6}. Comme dans le cas de (II) le sel (III) traité par un équivalent de triéthylamine conduit à la formation du spirophosphoranne (V), δ ^{31}P + 49.10^{-6}, J_{PH} 777 Hz que nous avons décrit antérieurement (6).

Inversement le spirophosphoranne (V) traité par l'acide benzoïque conduit a une forme salifiée phosphite (VI) avec un rendement de 95 %.



(VI), liquide, $\acute{E}_{0,2}$ 110°, δ ^{31}P — 147.10^{-6}, J_{POCH} 7,3 Hz (C_6H_6). Nous remarquons, ce qui est normal, que le composé (VI) a le même déplacement chimique que (III), comme ce dernier, il régénère le spirophosphoranne par l'action d'une base.

Dans les mêmes conditions de température et de solvant, 1 h à 20° dans l'éther (V), ne réagit pas avec le benzile (il y a cependant réaction au bout d'un temps de contact prolongé) alors que (III) conduit à la formation du pentaoxyphosphoranne a groupement fonctionnel bloqué (VII), δ ^{31}P + $37{,}5.10^{-6}$.



Le spirophosphoranne (VIII) préparé par réaction du dérivé chloré correspondant sur l'orthoaminophénol en présence de triéthylamine est

par contre insensible à l'action de l'acide benzoïque, il se forme d'ailleurs également, avec un moins bon rendement en l'absence de base tertiaire. (VIII), F 132°; δ ^{31}P + 35.10^{-6}, J_{PH} 880 Hz; δ ^{1}H 8,38.10^{-6}, J_{HP} 864 Hz, proton P—H; 5,1.10^{-6}, J_{HNP} 18 Hz, proton NH (C_6D_6).

A température ordinaire (I) existe entièrement sous forme pentacoordinée, nous n'avons pas décelé la présence d'une éventuelle forme tautomère tricoordinée qui pourrait résulter d'un équilibre $P_{III} \rightleftharpoons P_V$ (avec ouverture du cycle azoté par rupture de la liaison P—NH, migration du proton P—H sur l'atome d'azote et formation d'une fonction NH_2). La structure (I') est donc exclue.

(*) Séance du 3 janvier 1972.

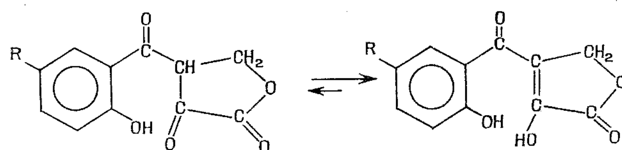
(1) R. Burgada et D. Bernard, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 164.
(2) R. Burgada, H. Germa, M. Willson et F. Mathis, *Tetrahedron*, 1971, p. 5833; H. Germa, M. Willson et R. Burgada, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1426.
(3) H. Germa, M. Willson et R. Burgada, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1474.
(4) A. N. Khaskin, P. M. Zavlin et B. I. Ionin, *Z. Hur. Obsch. Khim.*, 40, 1970, p. 298.
(5) R. Burgada, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 136.
(6) R. Burgada, M. Bon et F. Mathis, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1499.
(7) M. Sanchez, L. Beslier et R. Wolf, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2778.

Laboratoire de Synthèse organique,
E. R. A. 31,
Université Paris VI,
Tour 44-45,
11, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris*, 5e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Application de la réaction d'hydroxyméthylation à des esters oxo-2 benzoyl-3 propioniques : accès aux hydroxy-2 benzoyl-3 butène-2 olides-4 et études de structure.* Note (*) de Mme **Joële Couquelet**, MM. **Jean-Bernard Boyer** et **Jacques Couquelet**, présentée par M. Henri Normant.

Plusieurs esters oxo-2 benzoyl-3 propioniques ont été soumis à la réaction d'hydroxyméthylation et ont conduit, après une cyclisation ultérieure, à des hydroxy-2 buténolides substitués. La structure particulière de ces composés est établie par l'étude de leurs spectres infrarouges et de RMN.

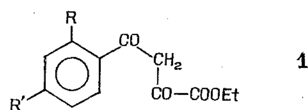
Au cours d'un précédent travail (1), l'un de nous avait préparé des α céto β-(hydroxy-2 benzoyl) butanolides, de structure :



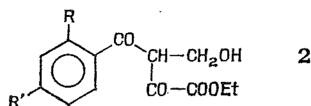
L'existence de la forme énol stable avait été démontrée par spectrographie infrarouge (2).

Dans la présente Note, nous reprenons la préparation de composés du même type, mais ne comportant pas d'hydroxyle en position 2 sur le cycle benzénique.

Ces composés peuvent être préparés à partir d'esters oxo-2 benzoyl-3 propioniques **1**, eux-mêmes obtenus par action de l'oxalate d'éthyle sur des dérivés substitués de l'acétophénone.



Cette préparation met à profit l'aptitude des dérivés β-dicétoniques à s'additionner, en milieu alcalin, au formaldéhyde selon une réaction du type aldolisation. Cette addition, connue classiquement sous le nom de réaction de Tollens (3) conduit aux dérivés hydroxyméthylés **2** :



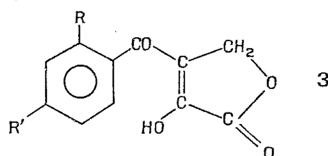
Les conditions expérimentales de la réaction d'hydroxyméthylation ont été précisées par Longeray et Dreux (4).

Nous opérons, pour notre part, en milieu aqueux faiblement alcalin (pH $\simeq$ 8,5) et à la température ambiante.

Le formaldéhyde est utilisé en quantité stœchiométrique, sous forme d'une solution aqueuse à 30 %.

Il semble que, dans ces conditions, deux réactions concurrentes puissent se dérouler : l'hydroxyméthylation proprement dite et l'hydrolyse lente de l'ester. En effet le pH du milieu, d'abord alcalin, ne tarde pas à s'abaisser jusqu'aux environs de 6, en raison de l'hydrolyse progressive de la fonction ester, le milieu acide ainsi créé n'étant plus favorable à l'hydroxyméthylation. Nous avons réussi à améliorer les rendements en maintenant le pH autour de 8 par additions successives de petites quantités de soude diluée pendant toute la durée de la réaction (environ 45 mn).

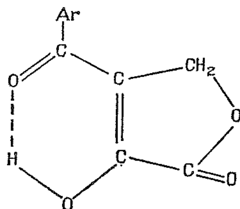
Les composés hydroxyméthylés **2** ainsi préparés peuvent donner lieu à une cyclisation par passage en milieu acide fort : la réaction se déroule à froid et est généralement assez rapide, en raison de la grande facilité avec laquelle les olides 1,4 ou 1,5 peuvent se former; on obtient des γ-lactones énoliques **3** :



(*a*)	R = H;	R' = H;	(*e*)	R = OCH_3;	R' = OCH_3
(*b*)	R = H;	R' = CH_3;	(*f*)	R = H;	R' = Cl;
(*c*)	R = H;	R' = OH;	(*g*)	R = H;	R' = F
(*d*)	R = H;	R' = OCH_3			

Tous ces composés sont des solides cristallisés; ils sont purifiés par recristallisation, le plus souvent dans des mélanges hydroalcooliques. Les analyses élémentaires, conformes aux normes traditionnellement exigées, ne sont pas publiées dans cette Note.

Structure. — Les principales données fournies par les spectres infrarouges et de RMN des composés préparés figurent dans le tableau incorporé dans ce texte. L'examen de ce tableau nous permet d'établir que les olides **3** sont totalement énolisés; la forme énolique est stabilisée par l'existence d'une liaison hydrogène intramoléculaire entre le groupement OH et le carbonyle cétonique :



Les spectres infrarouges présentent tous une bande très large entre 3 500 et 2 600 cm^{-1}, avec un maximum situé vers 3 300 cm^{-1}; cette bande est due aux vibrations ν (OH) de la fonction énol chélatée.

Il est à noter que dans les deux composés méthoxylés (**3** *d* et **3** *e*) la bande est encore plus large et beaucoup plus diffuse.

TABLEAU

Réf. N°	ν (cm^{-1}) (*) OH	(C=O) lactonique	(C=O) cétonique libre	(C=O) chélaté +(C=C)	δ.10^{-6} (**) $-CH_2-O-CO$	Ar (***)	OH
3 *a*...	3 500-2 600 (maxi3280)	1750	1680	1620	5,01	7,62 (5)	≃ 9
3 *b*...	»	1745	1680	1620	5,01	7,28 (2) 7,75 (2)	≃ 9
3 *c*...	3 650-2 600 (maxi 3 280)	1735	1650 (ép')	1630	5,02	6,87 (2) 7,79 (2)	10,1
3 *d*...	3 650-2 500 (diffus)	1760	1650 (ép')	1630	5,02	7,00 (2) 7,87 (2)	9,2
3 *e*...	»	1760	»	1620	4,96	6,55 (2) 7,35 (1)	8,8
3 *f*...	3 500-2 600 (maxi 3 280)	1745	1680	1625	5,00	7,52 (2) 7,84 (2)	–
3 *g*...	»	1740	1670	1620	5,02	7,25 (2) 7,88 (2)	–

(*) *Spectres infrarouge.* — Appareil « Beckman » I.R. 8. — Région 4 000-2 000 cm^{-1} : suspension dans hexachlorobutadiène; région 2 000-600 cm^{-1} : pastille de bromure de potassium.

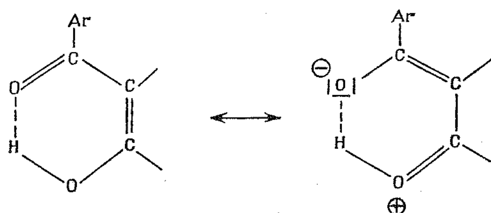
(**) *Spectres de RMN.* — Appareil « Perkin-Elmer R. 12 »; référence interne : tétraméthylsilane; solvant : DMSO d_6.

(***) Protons aromatiques; (*n*) : nombre de protons dans le signal.

Le carbonyle lactonique traduit sa présence par une bande importante entre 1740 et 1760 cm^{-1}.

Sur presque tous les spectres apparaît vers 1680 cm^{-1} un pic relativement modeste que l'on peut relier à la vibration du carbonyle cétonique α, β insaturé. Sur certains spectres (composés **3** *c*, **3** *d* et **3** *e*), cette vibration n'apparaît même que sous forme d'un léger épaulement vers 1650 cm^{-1}. Par contre tous les produits présentent une absorption importante aux environs de 1620 cm^{-1}, sous la forme d'un pic légèrement élargi vers le haut : cette absorption peut être attribuée au groupement carbonyle fortement chélaté avec l'OH énolique; l'élargissement du pic est dû à la vibration ν (C=C) de la liaison éthylénique.

La fréquence de vibration anormalement basse de ce carbonyle pourrait s'expliquer par un effet de résonance qui altère le caractère insaturé de la liaison carbonyle tout en augmentant sa polarité :



Ce phénomène, observé fréquemment avec les β-dicétones [(5), (6), (7)], est connu sous le nom de « chélation-conjugaison ». Il a été décrit également à propos d'esters β-cétoniques (8).

D'autres exemples de telles chélations ont été observés avec les chalcones (9), les acides tétroniques (10), certaines β-tricétones (11), les hydroxyquinones (12).

Les spectres de RMN confirment la structure proposée.

On note en effet, pour tous les produits, la présence d'un singulet d'intensité 2 situé aux alentours de $5{,}01.10^{-6}$; ce signal correspond au groupement méthylénique du cycle lactone.

Le fait que ce signal soit un singulet et qu'il n'y ait aucun autre signal dans la région des champs forts (mis à part ceux des groupements méthyle) prouve que la molécule est entièrement énolisée. Par ailleurs, on retrouve sur la plupart des spectres un faible signal élargi aux environs de 9.10^{-6} dont l'intensité est voisine de 1 : ce signal traduit la présence de l'OH énolique; sa position est en accord avec la structure chélatée envisagée.

Travail réalisé dans le cadre d'un contrat de l'I. N. S. E. R. M.

(*) Séance du 3 janvier 1972.

(1) P. Nivière, P. Tronche et J. Couquelet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3658.
(2) F. Lalau-Keraly et P. Nivière, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6374.
(3) H. Krauch et W. Kunz, *Organic name reactions*, John Wiley and Sons, New-York, 1964, p. 455.
(4) R. Longeray et J. Dreux, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2805-2807.
(5) R. S. Rasmussen, D. D. Tunnicliff et R. R. Brattain, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 1068.
(6) D. N. Shigorin, *Zhur. Fiz. Khim.*, 28, 1954, p. 584.
(7) J. D. Park, H. A. Brown et J. R. Lacher, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 4753.
(8) R. S. Rasmussen et R. R. Brattain, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 1073.
(9) H. L. Hergert et E. F. Kurth, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 1622.
(10) L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 1207.
(11) A. J. Birch, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 3026.
(12) D. Hadzi et N. Sheppard, *Trans. Faraday Soc.*, 50, 1954, p. 911.

Laboratoires de Pharmacie chimique
et de Chimie biologique,
Faculté de Pharmacie,
28, *place Henri-Dunant,*
63-*Clermont-Ferrand,*
Puy-de-Dôme.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude par RMN de l'équilibre cétone-énol et énol-énol chez les diaroylacétates d'éthyle. Influence des substituants.* Note (*) de MM. **Pierre Courtot** et **Jacques Le Saint**, présentée par M. Henri Normant.

Nous avons étudié par RMN l'équilibre cétone-énol et énol-énol d'une série de β-dicétoesters du type RCO (R'CO) $CHCO_2Et$ diversement substitués (R ou R' = p-XC_6H_4 avec X = Me, H, Cl, NO_2). Lorsque R est différent de R', on met en évidence trois tautomères énoliques caractérisés par un signal hydroxyle vers 17.10^{-6} et deux signaux hydroxyle vers 13.10^{-6}. La variation du pourcentage d'énol avec la nature des substituants est discutée en fonction de leur pouvoir donneur ou attracteur d'électron. On relève une contradiction apparente entre la prépondérance d'une forme énolique et la sortie du proton énolique correspondant, à un champ plus élevé que chez l'énol minoritaire.

Dans les articles précédemment publiés [(1), (2)], nous avons discuté les aspects thermodynamique et cinétique de l'équilibre cétoénolique de composés tricarbonylés du type RCO (R'CO) $CHCO_2$ Et et plus particulièrement, celui du dibenzoylacétate d'éthyle (R = R' = C_6H_5). Nous avons mis en évidence deux sites distincts de chélation : l'un correspond à la chélation vers le carbonyle ester (δ_{OH} vers 13.10^{-6}), l'autre à la chélation vers un des carbonyles benzoyle (δ_{OH} vers 17.10^{-6}). Des observations analogues ont été rapportées par Nonhebel (3), deux ans après notre première communication (1), sans toutefois faire état de l'hydroxyle à 17.10^{-6} pour le dibenzoylacétate d'éthyle et son homologue *para*-méthylé (R = C_6H_5 et R' = p-MeC_6H_4). C'est à partir de l'importance relative des effets stériques et électroniques que nous interprétions la stabilité plus ou moins grande des différents types d'énols, pour attribuer au pouvoir accepteur du groupement carbonyle le rôle déterminant. Nous nous sommes donc proposé d'étendre cette étude au cas de dérivés diaroylés *para*-substitués (R ou R' = p-X C_6H_4 avec X = Me, H, Cl, NO_2) afin de vérifier la validité de notre hypothèse. Nous pouvions en effet prévoir des variations importantes avec la nature du substituant X, comme c'est le cas de plusieurs aroylacétones [(4), (6)] et aroylacétates d'éthyle (5). Ces travaux font apparaître généralement une augmentation de la proportion d'énol à l'équilibre lorsque le substituant est électroattracteur, sans toutefois impliquer une stabilisation plus forte par chélation puisque le signal de l'hydroxyle énolique est au contraire remonté vers les champs forts. Nous proposons de lever cette contradiction apparente.

Résultats et discussion. — Les proportions relatives de tautomères cétonique C et énoliques E_X, E_Y, E'_X et E'_Y, ont été dosées par RMN, ces deux derniers n'étant pas individualisables à cause de l'échange rapide du proton entre les deux sites carbonyle de même type. Le dosage du pourcentage à l'équilibre de tautomère cétonique C a été effectué par intégration du proton tertiaire correspondant (δ vers $5{,}8.10^{-6}$) et le dosage des

TABLEAU

Déplacements chimiques ($\delta . 10^{-6}$) *et pourcentage de la forme cétonique* C *et de chaque tautomère énolique en solution dans* CCl_4 0,1 M *équilibrée* 15 *jours*

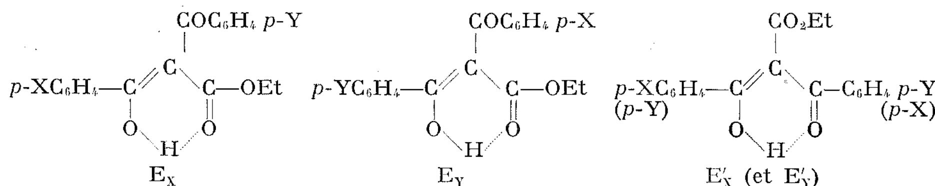
$$H—C\begin{cases}CO—C_6H_4\ p\text{-}X\\CO_2Et\\CO—C_6H_4\ p\text{-}Y\end{cases}$$

		C		E_X		E_Y		E'_X et E'_Y		
		δ (C–H)	%	δ (OH)	%	δ (OH)	%	δ (OH)	%	Remarques
X = Me, Y = H	1...	5,80	48	13,05	18	13,03	22	17,03	12	([a])
X = Y = H	2...	5,80	25	13,07	60	–	–	16,92	15	–
X = Y = Cl	3...	5,75	15	13,05	70	–	–	16,87	15	–
X = H, Y = Cl	4...	5,87	5	13,23	25	13,13	50	16,87	20	–
X = Me, Y = NO_2	5...	5,75	12	13,18	27	13,03	49	16,87	12	([b])
X = Cl, Y = NO_2	6...	5,82	12	13,20	22	13,10	48	16,75	18	–
X = H, Y = NO_2	7...	5,87	3,5	13,20	21	13,13	50	16,75	25	–
X = Y = NO_2 (*)	8...	–	0	13,25	80	–	–	16,60	20	–

(*) Dosage dans $CDCl_3$ car peu soluble dans CCl_4.
([a]) δ (X) : C = 2,37; E_Y = 2,31; $E_X + E'$ = 2,25.
([b]) δ (X) : C = 2,38; E_Y = 2,33; $E_X + E'$ = 2,25.

énols E_X, E_Y et $E'_X + E'_Y$ résulte de l'intégration des différents signaux des hydroxyles énoliques apparaissant à champ faible. Les résultats relatifs aux différents composés synthétisés figurent sur le tableau ci-dessus. Des recoupements peuvent être effectués par intégration des triplet et quadruplet du groupement éthyle de l'ester, ainsi que sur le méthyle *para*-substitué.

C : $p\text{-}XC_6H_4CO\ (p\text{-}YC_6H_4CO)\ CHCO_2Et$



L'attribution des signaux énoliques aux différentes espèces existant en solution a déjà été en grande partie justifiée ([2]), en particulier en ce qui concerne les deux sites de chélations : 13.10^{-6} pour E_X et E_Y et 17.10^{-6} pour E'_X et E'_Y. Il reste à justifier l'attribution des signaux respectivement à E_X et à E_Y, les signaux de E'_X et E'_Y n'étant pas distincts.

A cet effet, nous pouvons rappeler que chez les énols chélatés *para*-substitués du type aroylacétone ou aroylacétate d'éthyle, la position de l'hydroxyle énolique remonte vers les champs forts lorsque le caractère attracteur d'électron du substituant augmente [([4]), ([6])]. Il est donc normal, lorsque nous avons un substituant Y tel que NO_2, d'attribuer le signal à champ le plus élevé à l'énol E_Y dans le cas des composés **5**, **6** et **7**.

L'écart entre les déplacements chimiques des hydroxyles devrait d'ailleurs augmenter lorsque les groupements X et Y ont des effets électroniques opposés : c'est bien le cas pour le composé **5**, X = Me, Y = NO_2 chez lequel on note un écart de $0{,}15.10^{-6}$. Une autre confirmation provient de l'examen des signaux provenant des groupements méthyle *para*-substitué des composés **1** et **5** : dans les deux cas apparaissent trois pics : le premier à champ faible (à $2{,}37.10^{-6}$) provient de la forme cétonique C, le second (à $2{,}31.10^{-6}$) du tautomètre E_Y et le troisième à champ le plus fort ($2{,}25.10^{-6}$), provient des tautomères E_X et $E'_X + E'_Y$ chez lesquels l'hydroxyle énolique est directement relié au cycle *para*-méthylé.

Les caractéristiques spectrales dans l'infrarouge et dans l'ultraviolet des diaroylacétates étudiés sont en tous points comparables à celles du dibenzoylacétate d'éthyle déjà décrites par nous ([2]) : on trouve dans l'infrarouge entre 1800 et 1600 cm^{-1} ($CHCl_3$ ou CCl_4), les bandes d'absorption suivantes : 1750 (carbonyle ester C), 1720 (carbonyle ester E), 1690-1700 (carbonyle arylé C), 1670 (carbonyle arylé E) et 1645 (double liaison E), ainsi qu'une large bande entre 1650 et 1600 cm^{-1} provenant des carbonyles fortement chélatés. Dans l'ultraviolet, on observe deux maximums d'absorption, l'un vers 280 nm correspondant à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ des énols, l'autre à 245 nm provenant d'une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ des espèces cétoniques et énoliques.

La constante d'équilibre cétoénolique est très sensible à la variation de l'effet électronique : il apparaît des modifications importantes par substitution en *para* de l'un ou des deux groupements phényle du dibenzoylacétate d'éthyle. Un groupement électroattracteur (composés **3** à **8**) augmente sensiblement la proportion d'énols à l'équilibre, alors qu'un groupement électrodonneur (composé **1**) augmente la proportion de cétone par rapport au composé **2** non substitué en *para* : 48 % de cétone pour le dérivé *para*-méthylé **1**, et seulement 3,5 % pour le dérivé *para*-nitré **7**.

C'est un premier résultat qui n'apparaissait pas aussi nettement chez des composés de structure voisine [([4]), ([6]), ([7])]. S'il est tentant d'attribuer la stabilisation des énols au renforcement de la chélation en présence d'un groupement électroattracteur, il faut se garder d'opérer un parallèle entre déplacement chimique de l'hydroxyle énolique et force de chélation : il apparaît en effet qu'aux énols les plus abondants, qui sont probablement les plus stabilisés par liaison hydrogène intramoléculaire, correspondent des déplacements chimiques d'hydroxyle à champ plus fort (E_X et E_Y comparés à E'_X et E'_Y). Il est probable que la délocalisation électronique

est plus grande chez les énols E'_X et E'_Y. mais le groupement ester des énols E_X et E_Y est un meilleur accepteur de liaison hydrogène que le groupement aroyle. Si l'on compare le déplacement chimique des protons énoliques à l'intérieur d'une même catégorie d'énols E'_X et E'_Y, en fonction de la nature du substituant, on constate que la présence d'un groupement attracteur entraîne toujours une remontée vers les champs forts.

(*) Séance du 10 janvier 1972.

(1) P. Courtot, J. Le Saint et N. Platzer, *Comptes rendus*, 265, série C, 1968, p. 1332.

(2) P. Courtot, J. Le Saint et N. Platzer, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3281 et 1970, p. 268.

(3) D. C. Nonhebel, *Tetrahedron*, 26, 1970, p. 4443.

(4) D. J. Sardella, D. H. Heinert et B. L. Shapiro, *J. Org. Chem.*, 34, 1969, p. 2817.

(5) R. Gelin, S. Gelin et C. Zambartas, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 832.

(6) J. U. Lowe Jr et L. N. Ferguson, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 3000.

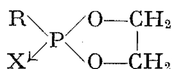
(7) G. Allen et R. A. Dwek, *J. Chem. Soc.*, série B, 1966, p. 161.

Université
de Bretagne occidentale,
Laboratoire de Chimie organique,
6, *avenue Le Gorgeu,*
29 *N-Brest,*
Finistère.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude par résonance magnétique nucléaire de quelques dioxaphospholannes*-1.3.2 (III). Note (*) de Mmes **Monique Revel**, **Maryse Bon** et M. **Jacques Navech**, transmise par M. Max Mousseron.

Les spectres de résonance magnétique protonique de sept dioxaphospholannes-1.3.2 possédant un atome de phosphore, soit tétracoordiné, soit tricoordiné, sont entièrement analysés. Les résultats sont discutés.

Nous avons poursuivi notre étude des dioxaphospholannes-1.3.2 [(1), (2)] par l'analyse du spectre de résonance magnétique protonique de sept autres hétérocycles de ce type possédant un atome de phosphore, soit tétracoordiné (I à VI), soit tricoordiné (VII).



	R	X
I.	C_2H_5O	O
II.	C_6H_5O	S
III.	C_6H_5	O
IV.	C_6H_5	S
V.	$N(CH_3)_2$ . . .	O
VI.	$N(CH_3)_2$ . . .	S
VII.	$N(CH_3)_2$ . . .	Doublet libre

Comme dans le cas des dioxaphospholannes-1.3.2 précédemment étudiés (2) et compte tenu du spin de phosphore, la partie du spectre de résonance magnétique protonique correspondant aux protons méthyléniques est constituée par la superposition de deux sous-spectres AA'BB'. Nous avons déterminé, selon la méthode habituelle, les valeurs de l'ensemble des paramètres et nous les avons affinées par un calcul itératif au moyen du programme LAOCOON III. Les résultats ainsi obtenus sont consignés dans le tableau ci-après.

Ici aussi, nous avons retrouvé le même signe relatif pour les deux constantes de couplage $J_{\underline{P}-O-C-\underline{H}}$ et le signe absolu des constantes de couplage entre protons.

On peut noter que la constante de couplage entre protons *cis* (A et A') est toujours supérieure à celle qui correspond à des protons situés en *trans* (A et B'). Ceci est le signe que les protons méthyléniques sont le siège d'un équilibre conformationnel. On peut également remarquer que la nature des substituants fixés sur le phosphore n'a pratiquement aucune influence sur la valeur des différentes constantes de couplage entre protons méthyléniques.

TABLEAU

Composés	δ^1H(*) H_A	H_B	J(Hz) P—H_A	P—H_B	H_A—H_B	H_A—$H_{A'}$	H_A—$H_{B'}$	$\delta^{31}P$(**)
I.......	3,68	3,58	11,76	9,32	—8,88	6,45	6,33	— 17,5
II.......	4,42	4,31	13,75	9,11	—8,91	6,91	6,40	— 79,1
III.......	4,59	4,43	8,83	11,15	—9,06	6,70	6,33	— 36
IV.......	4,48	4,29	10,58	11,76	—8,97	6,35	6,29	—104,3
V.......	3,90	3,70	7,90	12,63	—8,94	6,90	6,36	— 26,9
VI.......	3,64	3,34	8,47	14,19	—8,77	7,28	6,34	— 91,4
VII.......	3,73	3,48	4,41	8,62	—8,67	7,00	6,37	

(*) En 10^{-6}; comptés positivement vers les champs faibles; référence : TMS, solvant : I, V, VI, VII, benzène deutérié; II, III, IV, chloroforme deutérié.

(**) En 10^{-6}; comptés positivement vers les champs forts; référence : PO_4H_3 85 %; solvant : I, pur; II, III, VI, chloroforme; IV, V benzène.

Il n'en est pas de même des couplages $J_{P-O-C-H}$. Tout d'abord, si l'on observe une différence entre les deux constantes $J_{P-O-C-H}$, elle est en général du même ordre de grandeur que celle que nous avions signalée précédemment [2] et elle n'est donc jamais aussi importante que celle qui avait été trouvée par Gagnaire et coll. [3] dans quelques dioxaphospholanes-1.3.2 contenant un atome de phosphore tricoordiné. Il est intéressant de noter qu'il en est de même du composé VII qui contient pourtant un atome de phosphore tricoordiné : ceci s'explique peut-être ici par la présence de l'azote qui est susceptible de modifier l'hybridation du phosphore par suite d'apparition de liaisons P_π-d_π et donc de diminuer « l'effet dessus-dessous » qui paraît dû au doublet libre.

Nous avions précédemment montré que c'était le phosphore situé vers les champs les plus faibles qui était le plus fortement couplé avec le phosphore [2]. Nous retrouvons ici ce résultat dans le cas des composés I et II. En revanche, le phénomène est inversé dans le cas des cinq autres dioxaphospholannes-1.3.2. Si l'on admet que les différences relatives de grandeur entre les deux constantes de couplage $J_{P-O-C-H}$ sont dues principalement à un facteur conformationnel — du moins, dans le cas des hétérocycles dérivés du phosphore tétracoordiné —, la présence d'un groupement arylique ou d'un groupement aminé est donc susceptible de provoquer une inversion des déplacements chimiques. Dans le cas du composé VII, on retrouve bien le résultat précédemment signalé par Gagnaire et coll. [3].

Il est, en revanche, difficile de trouver une relation simple entre la valeur de ces constantes de couplage $J_{P-O-C-H}$ et la nature des groupements fixés sur le phosphore. La comparaison des hétérocycles III et IV semble indiquer que la constante J_{P-H_A} est exaltée par la présence du soufre alors

que l'autre varie peu. Il en est de même dans le cas des dioxaphospholannes-1.3.2 V et VI, compte tenu de l'inversion des déplacements chimiques signalés plus haut. Au contraire, la présence du doublet libre dans le composé VII semble provoquer la diminution simultanée des deux constantes. En fait, il resterait à montrer la part qui revient à la présence, la nature ou l'électronégativité des substituants et celle qui revient à la conformation de la molécule.

(*) Séance du 3 janvier 1972.

(1) M. Revel et J. Navech, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 650.
(2) M. Revel et J. Navech, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 706.
(3) D. Gagnaire, J. B. Robert, J. Verrier et R. Wolf, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1966, p. 3719.

Laboratoire des Hétérocycles du phosphore et de l'azote,
Chimie-Physique II,
Université Paul Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31-*Toulouse*-04,
Haute-Garonne.

ERRATUMS

—

(*Comptes rendus* du 27 septembre 1971.)

Note présentée le 12 juillet 1971, de MM. *Jacques Lapasset* et *Alain Escande*, Structure cristalline et moléculaire de l'acétyl-1 bromo-4 pyrazole :

Page 729, figure 2, la distance C 4, C 5 a été donnée trop longue; sa valeur exacte est de 1,37 Å. La structure complètement affinée sera publiée aux *Acta Cristallographica*.

ERRATUMS

—

(*Comptes rendus* du 3 janvier 1972.)

Note présentée le 15 novembre 1971, de MM. *François Millot, Jean Morel* et *François Terrier*, Complexes de Meisenheimer du dinitro-2.6 trifluorométhylsulfonyl-4 anisole :

Page 23, 6e ligne à partir du bas, *au lieu de* de même force ionique (4.10^{-2} M), *lire* de même force ionique (10^{-2} M).

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la décomposition et la réduction thermiques du perrhénate de nickel.* Note (*) de Mme **Christiane Laragne**, MM. **Kalesory Traore** et **Jean Brenet**, présentée par M. Louis de Broglie.

La neutralisation des solutions d'acide perrhénique par l'hydroxyde ou le carbonate de nickel conduit au perrhénate de nickel tétrahydraté de structure orthorhombique. Celui-ci est déshydraté par chauffage à l'abri de l'air et de l'humidité successivement en perrhénate dihydraté avec une énergie d'activation de 25,5 kcal/mol puis en perrhénate anhydre, la déshydratation étant complète à 160°C. Enfin, par action de l'hydrogène à chaud, on obtient une solution solide de substitution de nickel dans le rhénium, de composition 2 Re, 1 Ni.

Le perrhénate de nickel est préparé d'une manière commode et rapide par la neutralisation d'une solution d'acide perrhénique par l'hydroxyde ou le carbonate de nickel ([1]). Nous avons également utilisé lors de certaines préparations, l'oxyde de nickel noir obtenu par décomposition à 450°C du carbonate basique de nickel. De la solution verte après neutralisation,

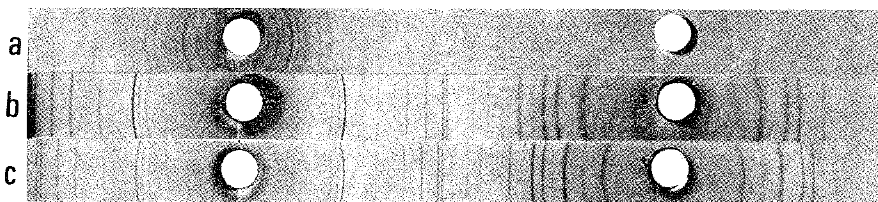


Fig. 1

nous avons isolé par évaporation un sel hydraté de teinte verte, déliquescent à l'air ambiant; après purification par dissolution et recristallisation successives nous avons un produit final répondant à l'analyse chimique à la formule $Ni(ReO_4)_2, 4 H_2O$. Le perrhénate de nickel tétrahydraté ainsi obtenu est bien cristallisé et l'analyse du diagramme de diffraction R. X. qui lui correspond (*fig.* 1 *a*) par la méthode d'Ito [([2]), ([3])] nous permet de lui attribuer une maille orthorhombique avec les paramètres suivants : $a = 9,13$ Å, $b = 10,08$ Å et $c = 13,20$ Å.

L'étude par thermogravimétrie sous atmosphère sec d'argon de ce sel montre (voir *fig.* 2) qu'il se déshydrate en deux étapes successives, le produit final obtenu en fin de déshydratation vers 160°C étant le perrhénate

anhydre de couleur jaune, très hygroscopique, comme l'est du reste le composé intermédiaire vert clair obtenu à des températures n'excédant pas 100-110°C, qui est du perrhénate de nickel dihydraté. Sur cette figure 2 sont représentées, en fonction de la température et du temps, la courbe des pertes de poids (2 *a*), la courbe des températures (2 T) et la courbe dérivée de la perte de poids (2 *b*). Les raies de diffraction R. X. ([3]) relatives à ces deux composés peuvent toutes être indexées dans l'hypothèse

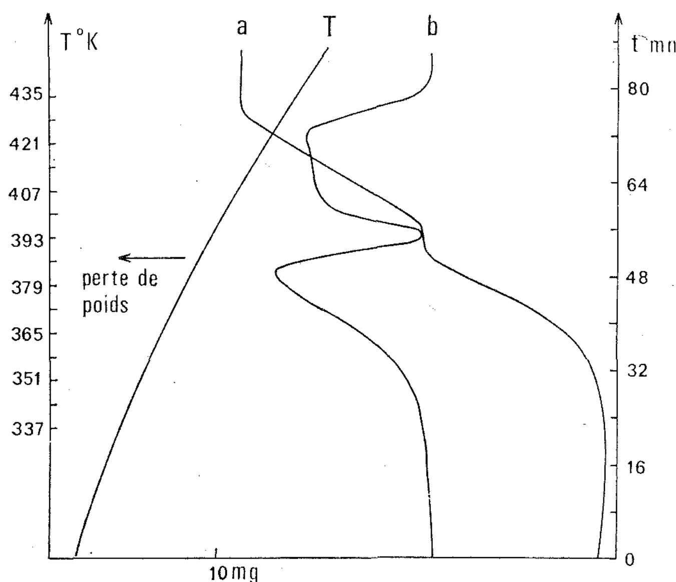


Fig. 2

d'une structure orthorhombique, les volumes des mailles de ces deux composés étant approximativement égaux entre eux et plus petite que celui de la maille du perrhénate tétrahydraté. A partir de 650°, toujours sous argon, le perrhénate anhydre se décompose en heptoxyde de rhénium et en oxyde de nickel, décomposition qui est complète à 850°. L'énergie d'activation de la déshydratation du perrhénate de nickel tétrahydraté en perrhénate dihydraté a été obtenu à partir de la courbe dérivée $dp/dt = f(t)$ de la courbe des pertes de poids $p(t)$ selon une méthode préconisée par l'un de nous ([4]) et dont le principe est le suivant : on peut, dans un intervalle de la variable temps $t - t_0$ aussi grand que l'on veut, représenter la courbe dp/dt par un polynôme de la forme

$$P_n = A_0 + A_1 t + A_2 t^2 + \ldots + A_n t^n.$$

Par ailleurs, si on admet que dp/dt est de la forme $F(t) \exp [U/R\,\theta\,(t - t_0)]$, U étant l'énergie d'activation, θ la vitesse de chauffe du four de la thermo-

balance, on pourra développer cette expression en une série S_n au voisinage de la borne t_0 de l'intervalle de temps $(t - t_0)$. Les coefficients de P_n sont déterminés par le calcul à partir de la courbe expérimentale et l'identification des coefficients de P_n et S_n permet de calculer l'énergie U. Nous avons ainsi trouvé une valeur de l'énergie d'activation de 25,5 kcal/mole, valeur qui concorde avec celles que nous trouvons pour la même réaction, en utilisant d'autres méthodes préconisées par d'autres auteurs [(5), (6), (7)] et qui s'échelonnent de 22 à 29 kcal/mole.

Enfin le perrhénate de nickel anhydre est réduit rapidement à 200°C par l'hydrogène. Le produit de cette réduction est une solution de nickel dans le rhénium de composition (Ni, 2 Re). En effet, sur le diagramme de diffraction de R. X. du produit ainsi obtenu (*fig.* 1 *b*) n'apparaît aucune raie correspondant au nickel métallique. Le cliché obtenu est identique à celui du rhénium métallique (*fig.* 1 *c*) en ce qui concerne le nombre, l'intensité et la position relative des raies entre elles.

La mesure des distances interréticulaires nous permet de déterminer les paramètres de la maille hexagonale du produit de réduction, soit $a = 2{,}674$ Å, $c = 4{,}313$, $c/a = 1{,}613$. Il s'agit donc d'une maille plus petite que celle du rhénium métallique, dont les paramètres sont $a = 2{,}761$ Å, $c = 4{,}458$ Å. On peut ainsi penser que dans le réseau initial du rhénium métallique, certains atomes de rhénium sont remplacés par des atomes de nickel plus petits. Ceci semble être confirmé par les mesures de densité : la détermination expérimentale de la densité du produit pastillé et recuit sous hydrogène à 800°C donne pour valeur 15,2. La valeur théorique calculée pour une maille hexagonale comportant 6 atomes de nickel et de rhénium dans le rapport 2 rhénium pour 1 nickel, soit une masse atomique moyenne de 143,72 est de 17,8. L'écart de 15 % entre ces deux valeurs peut provenir du fait que la pastille nous servant à la détermination de la densité n'est pas parfaitement compacte et peut comporter des inclusions de gaz qui ont pour effet d'en diminuer la densité.

(*) Séance du 17 janvier 1972.

(1) SMITH MAXWEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 578.
(2) AZAROFF et BUERGER, *The Powder Method*, Mac Graw Hill, 1958.
(3) C. LARAGNE, *Diplôme de 3e cycle*, Université Louis Pasteur, Strasbourg.
(4) K. TRAORE, Travaux en cours, non publiés.
(5) FREEMAN et CAROLL, *J. Phys. Chem.*, 62, 1958, p. 394.
(6) ALLAKHVERDOV et STEPIN, *Russ. J. Phys. Chem.*, 43, (9), 1969, p. 1270.
(7) COATS et REDFERN, *Nature*, 201, (4), 1964, p. 68.

Laboratoire d'Électrochimie
et Chimie physique du Corps solide,
Université Louis Pasteur,
67-Strasbourg, Bas-Rhin.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Théorie des vélocimètres et débitmètres électromagnétiques en écoulements diphasiques.* Note (*) de M. **Jean-Michel Fitremann**, présentée par M. Paul Germain.

Le principe des débitmètres électromagnétiques est appliqué à des écoulements diphasiques. Nous présentons le calcul de la tension induite dans différents cas particuliers.

1. Système physique et équations fondamentales. — Un écoulement diphasique comprenant une phase conductrice (indicée 1) et une phase non conductrice (indicée 2) traverse un champ magnétique transversal au mouvement (*fig.* 1). Une tension est recueillie entre les électrodes (S_1) et (S_2). La vitesse locale est désignée par $\vec{v}$, le champ magnétique par $\vec{B}$, les parois par (S) et les interfaces par (Σ_j), $j = 1, \ldots, p$.

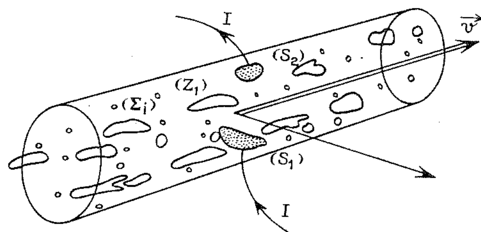


Fig. 1

Les hypothèses classiques [(1), (2), (3)] entraînent la validité des équations : $\vec{j} = \sigma\left(-\overrightarrow{\text{grad}}\, U + \vec{v} \wedge \vec{B}\right)$, $\Delta U = \text{div}\left(\vec{v} \wedge \vec{B}\right)$. Le courant traversant les électrodes est I et $\vec{j}.\vec{n} = 0$ sur (S) et (Σ_j). Si l'appareil de mesure est à haute impédance (I = 0), $U_2 - U_1 = \iiint_{(\mathcal{V}_1)} \vec{v}_1 . \vec{K}\, d\tau$, où ($\mathcal{V}_1$) est le volume de fluide conducteur et $\vec{K}$ une fonction qui ne dépend que de la géométrie du système à l'instant considéré et que l'on peut déterminer en résolvant le problème associé suivant : sa géométrie est identique à celle celle du système réel, $|\vec{v}| = 0$ partout, un courant I* traverse le système, la densité de courant $\vec{j}^*$ obéit aux équations ordinaires de la conduction et l'on a $\vec{K} = \left(\vec{j}^* \wedge \vec{B}\right) / I^*$.

On trouvera la méthode de calcul dans le cas d'un écoulement monophasique dans la référence (4).

On remarque : que le volume d'intégration ($\mathcal{V}_1$) n'est pas le volume total mais seulement celui du fluide conducteur, il est en général limité par des surfaces mobiles et aléatoires et que la fonction $\vec{K}$ dépend

également de ces interfaces. C'est une fonction fluctuante, en général aléatoire et définie dans $(\mathcal{V}_1)$ seulement.

2. Problèmes liés au caractère aléatoire des interfaces. Calcul de la moyenne de $U_2 - U_1$. — Nous appelons α_i la probabilité de présence de la phase i en un point; désignons par une barre $\overline{}$ la moyenne d'une variable sur un ensemble suffisamment grand d'expériences. On peut également définir une moyenne phasique sur la partie des réalisations de l'expérience où le point considéré est entouré de la phase i; cette moyenne est indiquée par son indice et l'on a la relation fondamentale (5) : $\overline{f} = \alpha_1 \overline{f}_1 + \alpha_2 \overline{f}_2$; l'indice 1 se réfère toujours à la phase conductrice.

On peut définir $\vec{K}$ partout dans $(\mathcal{V}) = (\mathcal{V}_1) + (\mathcal{V}_2)$ en posant $\vec{K} = \vec{K}_1$ dans $(\mathcal{V}_1)$, $\vec{K} = 0$ dans $(\mathcal{V}_2)$. On a $\overline{\vec{K}} = \alpha_1 \overline{\vec{K}}_1$. Si les accents désignent les fluctuations, on a

(1) $$\overline{U_2 - U_1} = \iiint_{(\mathcal{V})} \left(\overline{\vec{v}}.\overline{\vec{K}} + \overline{\vec{v}'_1.\vec{K}'}\right) d\tau;$$

(2) $$(U_2 - U_1)' = \iiint_{(\mathcal{V})} \left[\overline{\vec{v}}_1.\vec{K}' + \left(\vec{v}'_1.\vec{K}' - \overline{\vec{v}'_1.\vec{K}'}\right)\right] d\tau.$$

L'hypothèse $\overline{\vec{v}'_1.\vec{K}'} = \alpha_1 \overline{\vec{v}'_1\,\vec{K}'_1} = 0$ (absence de corrélation entre $\vec{v}_1$ et $\vec{K}$) conduit au résultat remarquable

(1 *bis*) $$\overline{U_2 - U_1} = \iiint_{(\mathcal{V})} \overline{\vec{v}}_1.\overline{\vec{K}}\,d\tau = \iiint_{(\mathcal{V})} \alpha_1\,\overline{\vec{v}}_1.\overline{\vec{K}}_1\,d\tau.$$

Ce cas peut se produire dans différentes conditions :

— $\vec{K}'_1 = \text{Cte}$, il est difficile d'imaginer un tel cas;

— $\vec{v}'_1 = \text{Cte}$, c'est le cas où les inclusions non conductrices sont entraînées sans glissement, le champ des vitesses est alors uniforme au voisinage des interfaces. Dans ce cas, on a $\overline{\vec{v}}_2 = \overline{\vec{v}}_1$ et $\overline{\vec{\ }} = \overline{\vec{v}}_1$;

— $\vec{v}'_1$ est un champ turbulent.

Dans les autres cas, $\vec{v}'_1$ et $\vec{K}'_1$ dépendent tous les deux de la géométrie des interfaces (cas du glissement, par exemple) et l'on doit s'attendre à ce que $\overline{\vec{v}'_1.\vec{K}'_1} \neq 0$.

3. Calcul de $\overline{U_2 - U_1}$ dans le cas de petites bulles en l'absence de glissement dans un fluide illimité. — Si le rayon des bulles est petit devant la distance inter-bulles, que leur forme est approximativement sphérique et que leur rayon est petit devant une dimension L caractéristique du champ $\vec{j}^*$ et du champ $\vec{B}$ et si de plus les parois non conductrices sont

éloignées des électrodes, on a

(3) $$U_2 - U_1 = \iiint_{(\mathcal{V}_1)} \hat{v}_1 . \vec{K}_0 \, d\tau,$$

où $\vec{K}_0$ est le noyau calculé pour la même géométrie en l'absence de bulles.

[Pour obtenir ce résultat, on superpose au champ $\vec{j}^*_0$ que l'on aurait en l'absence de bulles un champ $\vec{j}^*_1$ de dipoles placés au centre des bulles et de moments $\vec{\mathfrak{M}}_i = - a_i^3 \vec{j}^*_0 / 2\sigma$ dans la phase 1 et $\vec{j}^*_1 = - \vec{j}^*_0$ dans la phase 2. Les conditions aux limites sont vérifiées, $I^* = I^*_0$, et

$$U_2 - U_1 = \iiint_{(\mathcal{V}_1)} \hat{v}_1 . \vec{K}_0 \, d\tau + \sum_i \iiint_{(\mathcal{V}_1)} \left(\vec{v}, \overrightarrow{\text{grad}} \frac{a_i^3 \vec{j}^*_0 (\vec{X}_i)(\vec{X} - \vec{X}_i)}{2 I^*_0 |\vec{X} - \vec{X}_i|^3}, \vec{B} \right) d\tau;$$

l'intégrale type du deuxième terme est séparée en une intégrale au voisinage de la bulle qui est nulle et une intégrale du champ lointain. La somme des intégrandes peut être majorée par $|\vec{j}^*_0| (a/r_0)^3 \text{Log} (L/r_0)$, où r_0 limite le champ proche.]

On en déduit

(4) $$\overline{U_2 - U_1} = \iiint_{(\mathcal{V})} \alpha_1 \bar{\vec{v}}_1 . \vec{K}_0 \, d\tau;$$

(5) $$\bar{\vec{K}} = \alpha_1 \vec{K}_0.$$

4. Cas des fluides limites. — A. *Exemple démonstratif.* — La tension induite dans le système de la figure 2 par une petite bulle de rayon a, $a/r_0 \ll 1$, $a/b \ll 1$, est

$$U_2 - U_1 = B\, v . 2\, b \left[1 - \varepsilon \left(\frac{r_0}{b} \right) \frac{\mathcal{V}_b}{\mathcal{V}} \right],$$

où $\varepsilon (r_0/b)$ est représenté sur la figure 3. On remarque sur cet exemple la perturbation de l'effet diphasique et la composition totale possible (dans ce cas, lorsque $r_0/b \to \infty$). On mesure alors la même chose qu'en monophasique.

B. *Cas d'une population de petites bulles dans un « condensateur » plan.* — Le sens de l'écoulement est $O\,x$, celui du champ $O\,y$, les électrodes sont parallèles au plan $x\,O\,y$. Une section S d'un milieu contenant n bulles de rayon a par unité de volume coupe une aire

$$S_2 = \int_{-a}^{a} n\, S\, \pi\, (a^2 - y^2)\, dy = n\, S \frac{4}{3} \pi\, a^3 = \alpha_2\, S \quad \text{de phase 2.}$$

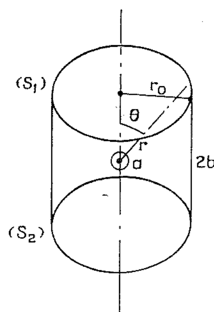


Fig. 2

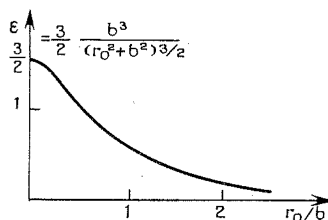


Fig. 3

a. Si α_2 et v_1 ne sont fonctions que de z, la tension est $U_2 - U_1 = B\int_{z_1}^{z_2} v_1(z)\,dz$; il y a compensation totale de l'effet diphasique $(U_2 - U_1) = B(z_2 - z_1)\langle v \rangle$, où $\langle\ \rangle$ désigne la moyenne sur le volume.

b. Si, par contre, les fonctions α_1 et v_1 ne dépendent que de y :

$$U_2 - U_1 = B(z_2 - z_1)\frac{\displaystyle\int_{y_1}^{y_2}\alpha_1\, v\, dy}{\displaystyle\int_{y_1}^{y_2}\alpha_1\, dy} = B(z_2 - z_1)\frac{\langle \alpha_1 v_1 \rangle}{\langle \alpha_1 \rangle}.$$

c. Cas série-parallèle, α_1 et v_1 varient avec y et z :

$$U_2 - U_1 = B\frac{\displaystyle\int_{y_1}^{y_2}\int_{z_1}^{z_2}\frac{v_1\, dy\, dz}{\displaystyle\int_{z_1}^{z_2}\frac{1}{\alpha_1}dz}}{\displaystyle\int_{y_1}^{y_2}\frac{dy}{\displaystyle\int_{z_1}^{z_2}\frac{1}{\alpha_1}dz}}$$

(*) Séance du 8 décembre 1971.

(1) LANDAU et LIFSHITZ, *Electrodynamics of Contunious Media*, Pergamon Press.
(2) SHERCLIFF, *The Theory of Electromagnetic Flow Measurements*, Cambridge University Press.
(3) LANDAU et LIFSHITZ, *Fluid Mechanics*, Pergamon Press.
(4) M. K. BEVIR, *J. Fluid Mech.*, 43, part 3, p. 557-590.
(5) PH. VERNIER et J.-M. DELHAYE, *General two-phase flow equations applied to the Thermodynamics of boiling nuclear reactors*, C. E. N. G., Échanges thermiques, Grenoble.

Laboratoire de Mécanique expérimentale des Fluides,
Campus d'Orsay, Bât. 502,
91-*Orsay*,
Essonne.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Description de la structure cristallographique d'une phase nouvelle* ω' (O) *observée dans les alliages titane-zirconium-oxygène.* Note (*) de MM. **Michel Déchamps**, **Alain Dubertret** et **Pierre Lehr**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'alliage métallique de composition Ti_2ZrO donne naissance par recuit de longue durée à basse température à une phase ω' (O). Sa maille est orthorhombique de paramètre a = 4,838 Å, b = 8,147 Å, c = 6,107 Å. Sa structure est décrite dans le groupe d'espace C *mmm*, les positions de Wyckoff des atomes étant : Ti en 8 *n* avec y = 0,338 et z = 0,254; Zr en 2 *a* et 2 *d*; O en 4 *e*.

Dans une Note précédente [1], nous avions montré que l'alliage métallique de composition Ti_2ZrO trempé énergiquement depuis l'état liquide était alors sous la forme d'une phase ω (O) qui donnait naissance par un recuit ultérieur de longue durée à basse température à une phase ω' (O). La désignation de ces phases résulte de leur parenté avec les phases ω observées dans certains alliages binaires exempts d'oxygène, ZrNb par exemple. L'indice (O) rappelle le rôle fondamental que joue l'oxygène interstitiel dans l'existence de ces phases.

La phase ω (O) possède un large domaine d'existence. Pour la composition Ti_2ZrO ses paramètres sont a = 4,785 Å, c = 3,041 Å [1]. D'après Kornilov et coll. [2], sa structure se décrit dans le groupe spatial P_6 *mmm*. Les positions de Wyckoff des atomes sont : 2 Ti en 2 *d*; 1Zr en 1*a*, l'atome d'oxygène étant réparti statistiquement entre les positions 3 *f*.

Le diagramme de poudre de la phase ω' (O) a été indicé sur la base d'une maille orthorhombique de paramètres a = 4,838 Å; b = 8,147 Å; c = 6,107 Å. On observe alors la règle d'extinction sélective $h + k = 2\,n$, ce qui montre que le groupe d'espace de cette structure est du type C. Par ailleurs, les relations qui lient les paramètres de la phase ω' (O) à ceux de la phase ω (O) montrent que la phase ω' (O) dérive par distorsion orthorhombique de la phase ω (O) hexagonal. Une telle distorsion conserve les miroirs du groupe P_6*mmm*. Le groupe d'espace le plus symétrique dans lequel on peut décrire la structure ω' (O) est donc le groupe C *mmm*. Dans ces conditions, les positions de Wyckoff des atomes métalliques sont : 8 Ti en 8 *n* (comportant deux paramètres de position y et z) et 4 Zr en 2 *a* et 2 *d*. Plusieurs sites sont alors possibles pour l'oxygène interstitiel. Les calculs ultérieurs nous ont conduits à ne retenir que la position de Wyckoff 4 *e* pour les quatre atomes d'oxygène.

Nous avons vérifié ces hypothèses par comparaison des intensités mesurées et calculées de 51 raies ou groupes de raies de diffraction X intéressant au total les 96 premières raies non susceptibles d'extinction

TABLEAU

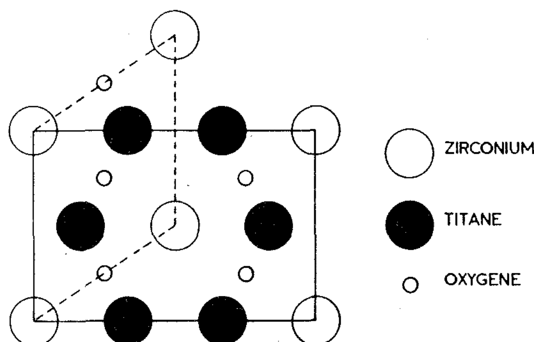
Intensités mesurées et calculées des raies de diffraction de ω′ (O)

h k l	$\sin^2\theta$ calc.	I % mes.	I % calc.	calc.
1 1 0...	0,0343	15,3	13,4	10,7
0 2 0...	0,0357			2,7
1 1 1...	0,0502	3,3	1,5	0
0 2 1...	0,0517			1,5
0 0 2...	0,0637	0	0,3	0,3
1 1 2...	0,0979	247,3	247,3	100
0 2 2...	0,0994			33,5
2 0 0...	0,1014			34,5
1 3 0...	0,1058			79,3
2 0 1...	0,1170	1	0,8	0,8
1 3 1...	0,1218	0	0	0
2 2 0...	0,1371	5,5	7,3	7,3
0 4 0...	0,1430	1,9	2,6	2,1
0 0 3...	0,1431			0,5
2 2 1...	0,1593	0	0,9	0,9
0 4 1...	0,1593	0	0,4	0,4
2 0 2...	0,1650	0,7	0,4	0,4
1 3 2...	0,1694	0	0	0
1 1 3...	0,1771	0	0	0
0 2 3...	1,1787	0	0,4	0,4
2 2 2...	0,2007	65,5	68,4	43,6
0 4 2...	0,2066			24.9
3 1 0...	0,2370	1,7	1,4	1,4
2 0 3...	0,2443	17,4	16,1	0
2 4 0...	0,2443			0,3
1 3 3...	0,2487			0
1 5 0...	0,2487			2,3
3 1 1...	0,2524			0
0 0 4...	0,2547			13,3
2 4 1...	0,2604	0	0,2	0,2
1 5 1...	0,2653	0	0	0
2 2 3...	0,2798	0	0,1	0,1
0 4 3...	0,2862	2,5	2,9	0
1 1 4...	0,2890			2,1
0 2 4...	0,2905			0,8
3 1 2...	0,3007	73	69,7	20
2 4 2...	0,3080			17,2
3 3 0...	0,3085			16,4
1 5 2...	0,3124			15,1
0 6 0...	0,3217	7,6	6,4	6,4
3 3 1...	0,3241			0
0 6 1...	0,3386	0	0,1	0,1
2 0 4...	0,3561	36,5	35,5	10,9
1 3 4...	0,3605			24,7
3 3 2...	0,3722	0	0	0
3 1 3...	0,3794	0	0	0
0 6 2...	0,3854	0	0	0
2 4 3...	0,3874	1,2	3,1	0,2
2 2 4...	0,3918			2,7
1 5 3...	0,3922			0
0 0 5...	0,3967			0,2
0 4 4...	0,3977	0	0,8	0,8
4 0 0...	0,4054	5,7	5,8	5,8
4 0 1...	0,4205	8,9	10,6	0
2 6 0...	0,4231			10,6
1 1 5...	0,4310	0	0	0
0 2 5...	0,4326	0	0	0
2 6 1...	0,4400	0	0	0
4 2 0...	0,4412	0	0,4	0,4
3 5 0...	0,4514	0	0,9	0,9
3 3 3...	0,4514	0	0	0
4 2 1...	0,4563	0	0	0
1 7 0...	0,4632	0	0,2	0,2
4 0 2...	0,4691	0	0	0
2 6 2...	0,4867	0	0,1	0,1
3 1 4...	0,4917	1	0,9	0,9
2 0 5...	0,4991	15,4	14,3	0,1
2 4 4...	0,4991			0,3
1 3 5...	0,5035			0
1 5 4...	0,5035			1,5
4 2 2...	0,5048			6
3 5 2...	0,5151			6,4
1 7 2...	0,5269	8,9	9,1	9,1
4 4 0...	0,5484	11,4	12,3	0,5
4 0 3...	0,5484			0
3 3 4...	0,5632			11,7
4 4 1...	0,5632			0
0 8 0...	0,5719	6,2	5,4	0,5
0 0 6...	0,5731			0,1
0 6 4...	0,5764			4,9
1 1 6...	0,6074	18,7	16,6	6,2
0 2 6...	0,6089			2,3
1 7 3...	0,6089			0
4 4 2...	0,6121			8
3 1 5...	0,6333	2,9	3	0
0 8 2...	0,6356			2,6
5 1 0...	0,6424			0,3
2 4 5...	0,6424			0
1 5 5...	0,6424			0
4 0 4...	0,6601	5,3	5,6	5,6
5 1 1...	0,6601			0
3 7 0...	0,6659	0	0,2	0,2
2 8 0...	0,6733	12,1	11,3	0,4
2 0 6...	0,6745			0
2 6 4...	0,6778			10,8
1 3 6...	0,6789			0

systématique. Les intensités mesurées (I_m) ont été déterminées à l'aide d'un diffractomètre à compteur à scintillation équipé d'un monochromateur réglé pour la longueur d'onde K_{α_1} du cuivre ($\lambda = 1,5405$ Å). Les intensités calculées (I_c) sont corrigées des facteurs multiplicité (n), Lorentz-Polarisation avec usage d'un monochromateur (L. P.) et température ($\exp(-2B\sin^2\theta/\lambda^2)$) suivant l'expression :

$$I_c^{hkl} = \text{Cte}\,(F\,hkl)^2\, n\,(\text{L.P.}) \exp\left(-2B\frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}\right),$$

où le facteur de structure de la raie hkl, F hkl, n et L. P. sont calculés théoriquement. La valeur de B choisie est celle qui permet d'accéder



Projection sur le plan de base de la structure ω' (O).

Groupe spatial C mmm; positions équivalentes (0, 0, 0; 1/2, 1/2, 0). Ti en 8 n : 0, y, z; 0, $\bar{y}$, $\bar{z}$; 0, $\bar{y}$, z; 0, y, $\bar{z}$ avec $y = 0,338$ et $z = 0,254$; Zr en 2 a : 0, 0, 0 et en 2 d : 0, 0, 1/2. O en 4 e : 1/2, 1/4, 0; 1/4, 3/4, 0.

au meilleur résultat. Le critère de crédibilité retenu est le facteur d'accord :

$$R = \frac{\Sigma_i \left(I_m \dfrac{\Sigma_i I_{ci}}{\Sigma_i I_{mi}} - I_{ci} \right)}{\Sigma I_{mi}},$$

où $\Sigma_i I_{ci}/\Sigma_i I_{mi}$ est le coefficient de mise à l'échelle des intensités mesurées et calculées.

Les calculs ont été effectués au C. I. R. C .E. ([4]) à l'aide d'un programme mis au point par M. Nogues ([3]). Les résultats les meilleurs, correspondant à la valeur la plus faible de R obtenue en parcourant l'intervalle de variation des trois variables y, z et 2 B, sont rassemblés dans le tableau. Les valeurs correspondantes des variables et du facteur d'accord R sont :

$$y = 0,338; \quad z = 0,254; \quad 2B = 4,50\ \text{Å}^2; \quad R < 6\ \%.$$

L'accord entre la structure proposée et la structure réelle est donc très satisfaisant.

(*) Séance du 17 janvier 1972.

(1) M. Déchamps, A. Dubertret et P. Lehr, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1725.

(2) I. I. Kornilov et coll,, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 194, 6, 1970, p. 1374-1377.

(3) Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences d'Orsay (91), Bât. 420.

(4) Centre Interdisciplinaire régional de Calcul électronique, Faculté des Sciences d'Orsay (91).

Centre d'Études de Chimie métallurgique du C. N. R. S.,
15, *rue Georges-Urbain,*
94-*Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne*
et
Laboratoire de Chimie appliquée, Équipe de Recherche associée au C. N. R. S. n° 221,
E. N. S. C. P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris,* 5e.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Distinction par spectroscopie Auger entre soufre adsorbé et sulfure à la surface de différents métaux.* Note (*) de M. **Marcel Perdereau**, présentée par M. Georges Chaudron.

La spectroscopie des électrons Auger est une technique d'analyse maintenant couramment utilisée pour la détection des impuretés superficielles.

Nous avons montré qu'elle peut être utilisée de façon quantitative pour le dosage superficiel du soufre lorsqu'il se trouve sous forme adsorbée; il est pour cela nécessaire d'étalonner la méthode au moyen de soufre radioactif ([1]). Au cours de ces expériences, effectuées sur les faces denses (111) et (001) du nickel, il a été observé que, dans la limite des erreurs expérimentales, le rapport des intensités de transition Auger du soufre à 150 V et du métal à 62 V [soit $I_S (150)/I_M (62)$] est proportionnel à la concentration superficielle en soufre adsorbé. Des résultats plus récents ont confirmé qu'il en est de même dans le cas du soufre adsorbé sur le cuivre, métal qui donne également une transition Auger à 62 V ([2]).

Dans ces deux systèmes il a été constaté en outre que la valeur du rapport $I_S (150)/I_M (62)$ dépend assez nettement de l'angle d'incidence du faisceau excitateur sur la surface de l'échantillon, ceci en raison de la contribution plus ou moins importante du substrat métallique à l'émission Auger.

Dans le travail décrit ici, le même type de mesure a été réalisé sur différents sulfures massifs de cuivre et de nickel Cu_2S, CuS, Ni_3S_2 et NiS afin de voir si la spectroscopie Auger permet de distinguer entre une couche de soufre chimisorbé et une couche de sulfure.

Les sulfures Cu_2S et Ni_3S_2 étaient préparés par sulfuration à 450°C, dans des mélanges hydrogène-sulfure d'hydrogène de composition connue, d'échantillons polycristallins de cuivre et de nickel. Il se forme dans ces conditions une couche continue de plusieurs microns. Les sulfures CuS et NiS étaient préparés en faisant réagir directement le soufre sur le métal pulvérulent obtenu par réduction de l'oxyde. La réaction avait lieu dans des ampoules de silice scellées sous vide et maintenues à 450°C pendant quelques semaines. La composition des sulfures était vérifiée par diffraction de rayons X en se référant à leur diagramme caractéristique. Après broyage, les sulfures étaient comprimés de façon à obtenir des pastilles qui étaient positionnées sur le manipulateur d'un diffractographe à électrons lents muni d'un dispositif d'analyse de l'émission secondaire par la méthode du champ retardateur.

Le mode opératoire pour l'obtention et l'analyse du spectre d'émission secondaire a été précédemment décrit ([1]). Précisons que l'intensité du faisceau électronique primaire était de l'ordre de 50 μA sous une tension de 2,25 kV.

Le spectre d'émission Auger réalisé sur l'un quelconque des sulfures, après étuvage de l'ensemble, présentait en plus des transitions du métal et du soufre les transitions du carbone de l'oxygène et du chlore.

Après un chauffage à 450°C sous ultra-vide pendant une dizaine de minutes, seules subsistaient les transitions Auger du soufre et du métal. Des traitements à plus haute température ou des bombardement par ions argon ne provoquent aucune modification du rapport I_S/I_M alors mesuré. Nous avons considéré que ce rapport était bien spécifique du sulfure analysé.

Le tableau rassemble les résultats expérimentaux concernant les différents sulfures analysés. Nous avons adopté la moyenne entre plusieurs mesures effectuées en différents points de l'échantillon et indiqué les écarts maximaux observés.

Rapport des intensités des transitions Auger	Soufre adsorbé (angle d'incidence ≃ 13°) θ (0 ↗ 1)	Sulfures	
	sur cuivre 0 ↗ 0,27 [1]	Cu_2S 0,30 ± 0,02	CuS 0,9 ± 0,3
$\frac{I_S\,(150)}{I_M\,(62)}$	sur nickel 0 ↗ 0,30 [2]	Ni_3S_2 0,79 ± 0,02	NiS 2,2 ± 0,4

On constate que la dispersion expérimentale est plus grande pour les sulfures CuS et NiS obtenus par frittage. Ceci peut provenir, soit de leur mode de préparation (frittage), soit de leur émission secondaire toujours moins intense.

Pour tous les sulfures nous avons constaté que le rapport $I_S\,(150)/I_M\,(62)$ garde la même valeur, dans les limites précisées quel que soit l'angle d'incidence du faisceau électronique primaire sur l'échantillon; c'est-à-dire quelle que soit la pénétration de ce faisceau (angle d'incidence compris entre 10 et 45°).

C'est là une différence essentielle avec le cas du soufre adsorbé, car dans ce cas le rapport I_S/I_M augmente lorsque l'angle d'incidence diminue.

L'étude de l'influence de l'angle d'incidence du faisceau électronique primaire sur le spectre d'*émission Auger* permet donc de faire la *distinction* entre une surface métallique *recouverte de soufre adsorbé* et la même surface *recouverte d'une couche de sulfure continue.* Nous n'avons pas déterminé l'épaisseur limite de sulfure pour laquelle cette différence subsiste. On peut l'estimer à quelques couches atomiques, si l'on se réfère aux résultats expérimentaux de mesure de libre parcours moyen des électrons Auger [3].

Il nous apparaît maintenant intéressant de comparer les rapports obtenus sur les sulfures massifs à ceux obtenus sur les couches d'adsorp-

tion. Pour ces derniers, nous nous sommes placé sous un angle d'incidence de 13°, angle pour lequel le courant cristal passe par un maximum.

On constate que, sur le cuivre, la valeur obtenue pour le composé de surface à saturation est, dans la limite des erreurs expérimentales, identique à celles obtenues pour Cu_2S. On peut donc conclure que pour l'angle d'incidence adopté, la proportion d'atomes de soufre et de cuivre qui participent à l'émission Auger est celle qui correspond en première approximation à la stœchiométrie Cu_2S. Le problème se pose de savoir si tous les atomes de cuivre concernés par cette émission font intrinsèquement partie ou non du composé de surface. La même incertitude subsiste pour les résultats obtenus sur le nickel.

(*) Séance du 24 janvier 1972.

(1) M. Perdereau, *Surface Science*, 24, 1971, p. 239.
(2) J. L. Domange, Communication personnelle.
(3) P. W. Palmberg et T. N. Rhodin, *J. Appl. Phys.*, 39, 1968, p. 2425.

Laboratoire de Chimie appliquée,
École Nationale Supérieure de Chimie,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris,* 5e.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination des moments dipolaires dans l'état liquide.* Note (*) de M. André Weisbecker, présentée par M. Georges Champetier.

Nous donnons les éléments d'un *programme de calcul* permettant d'obtenir *systématiquement* le moment dipolaire, le coefficient d'anisotropie et le coefficient d'interaction dipolaire des molécules polaires, à partir des mesures de *permittivité* ε *des mélanges binaires* contenant un liquide polaire et un liquide apolaire.

Nous proposons une méthode qui décrive la molécule polaire par les trois grandeurs suivantes : μ, le moment dipolaire; ξ, le coefficient relatif à l'anisotropie de la cavité utilisée; a, le coefficient relatif aux interactions dipolaires entre les dipoles de la substance polaire considérée. Le modèle à cavité ellipsoïdale ([1]) utilisé permet d'appliquer une correction d'anisotropie au modèle de Kirkwood ([2]) qui introduit un facteur de corrélation g lié aux interactions dipolaires ([3]).

1. Méthode. — Soit μ_0^2 le carré du moment correspondant à la cavité sphérique ([4]) et soit μ^2 le carré du moment obtenu après correction d'anisotropie, compte tenu des interactions dipolaires; pour un mélange binaire, la correspondance ([1]) s'écrit : $\mu_0^2 = g\,\mu^2/\mathrm{A}$, avec $g = 1 + a\,\mathrm{N}^0\,v$ et $\mathrm{A} = (1 - \lambda\xi)\,\mathrm{F}_{12}$, N^0 étant le nombre de moles de dipoles par unité de volume de substance pure. λ, qui ne dépend que de ε, et F_{12} sont donnés en annexe. μ_0^2 est la grandeur expérimentale obtenue à partir de ε, ε_∞ et v (fraction volumique de substance polaire)

$$\mu_0^2 = \frac{9\,k\,\mathrm{T}}{4\,\pi\,\mathcal{N}}\,\frac{1}{\mathrm{N}^0\,v}\,\frac{(\varepsilon - \varepsilon_\infty)(2\,\varepsilon + \varepsilon_\infty)}{\varepsilon\,(\varepsilon_\infty + 2)^2}$$

(k, constante de Boltzmann; $\mathcal{N}$, nombre d'Avogadro; T, température absolue). Dans un calcul itératif, nous utilisons la méthode des moindres carrés appliquée aux deux relations suivantes :

$$\xi \Rightarrow \mu_0^2\,(1 - \lambda\xi)\,\mathrm{F}_{12} = \mu^2\,(1 + a\,\mathrm{N}^0\,v) \Rightarrow \mu^2 \text{ et } a,$$

$$a \Rightarrow \frac{1 + a\,\mathrm{N}^0\,v}{\mu_0^2\,\mathrm{F}_{12}} = \frac{1}{\mu^2} - \frac{\xi}{\mu^2}\,\lambda \Rightarrow \mu^2 \text{ et } \xi.$$

Les variables respectivement utilisées sont v et λ et le calcul s'opère par approximations successives à l'aide d'un bouclage.

2. Réalisation d'un programme de calcul. — Le sous-programme correspondant à la méthode des moindres carrés étant établi, il convient d'introduire les données expérimentales T, N^0, ε, ε_∞, v. Le calcul devant s'effectuer automatiquement pour des molécules de polarité différente, il faut définir des valeurs initiales de ξ et de a possédant un sens physique.

1. *Cas où* $a \neq 0$. — La valeur initiale a_0 de a est déterminée dans le domaine où les interactions dipolaires sont prépondérantes : la méthode

des moindres carrés est appliquée quand $0,3 \leq \varphi \leq 1$. A partir de la valeur $\xi = 0$ (molécule isotrope), l'autre calcul se développe dans le domaine des faibles permittivités : $0 < \varphi \leq 0,5$. Les deux domaines se superposent mais il peut arriver qu'il n'y ait pas un nombre suffisant de points expérimentaux communs : en ce cas, le programme doit prévoir d'utiliser, pour la détermination de ξ, successivement autant de points expérimentaux nécessaires à la convergence finale ($\varphi > 0,5$).

2. *Cas où* $a = 0$. — $\xi < 0$: Le signe de ξ entraîne, quand φ augmente, μ_0^2 décroissant : nous éliminons les valeurs initiales faiblement négatives de a qui n'ont pas de sens physique. Il en est de même pour les valeurs faiblement positives car, ni le modèle (il s'agit de termes correctifs), ni la précision des données expérimentales, ne permettent de prétendre à une grande précision sur la valeur finale de a; de plus, nous observons qu'une valeur initiale de a trop élevée entraîne une valeur absolue de ξ elle-même trop élevée et la calcul risque de diverger en certains cas.

En conséquence, nous posons $a \leq a_0 \Rightarrow a = 0$, la valeur de a_0 dépendant de la précision des mesures (a_0 peut être choisi entre 6 et 10).

$\xi > 0$: Le signe de ξ entraîne μ_0^2 croissant quand φ augmente. Pour éviter que cette pente ne fournisse une valeur initiale de a privée de sens physique, nous introduisons la condition $a = 0$ pour les molécules faiblement polaires : $\mu^2 \leq 4 \Rightarrow a = 0$.

Dans tous les cas où $a = 0$, le programme prévoit l'utilisation de tous les points expérimentaux.

Enfin, nous utilisons la table traçante pour obtenir les représentations graphiques de μ_0^2, μ_0^2 A; μ_0^2 A/g.

3. Résultats.

Systèmes	μ_g (5) (tables NBS)	μ	ξ	a	Écart (%)	g^0
Acétonitrile						
(CCl_4)..........	3,96; 3,84; 3,92 ± 1 %	3,93	—0,35	22,5	0	1,43
Cyclohexanone						
(CCl_4)..........	(3,30 : cyclopentanone)	3,30	—0,15	≤ 10	-	≤ 1,10
Nitrométhane						
(CCl_4)..........	3,43; 3,57; 3,46 ± 1 %	3,55	—0,31	35,6	+2,5	1,66
Nitrobenzène						
(CCl_4)..........	4,27; 4,22 ± 2 %	4,11	—0,135	33,8	—2,5	1,33
Acétone (Hex)....	2,87; 2,90; 2,88 ± 1 %	2,99	—0,25	52	+3,8 (6°C)	1,72
Benzonitrile :						
(CCl_4)..........	4,42; 4,18 ± 2 %	4,52	—0,25	0	2 à 6	1
(heptane).......	» »	4,28	—0,17	0	±2,5	1
Chloroforme :						
(cyclohexane)...	1,01; 1,02 ± 2 %	1,035	+0,21	0	1 à 2	1
(heptane).......	» »	1,05	+0,19	0	3 à 4 (30°C)	1

Systèmes	μ_g (5) (tables NBS)	μ	ξ	a	Écart (%)	g^0
Tétrahydrofuranne (heptane).......	1,63 ± 5 %	1,70	+0,01	0	4	1
Triéthylamine (heptane).......	0,66 ± 5 % (i)	0,73	+0,03	0	8,5	1
Éther :						
(heptane).......	1,11; 1,19; 1,15 ± 2 %	{ 1,15	+0,40	0	0 (15°C)	1
		{ 1,09	+0,46	0	— 6 (—22°C)	1
(benzène).......	1,11; 1,19; 1,15 ± 2 %	1,13	+0,39	0	— 2	1
(cyclohexane)...	1,11; 1,19; 1,15 ± 2 %	1,11	+0,42	0	— 3	1
Bromoforme (≠ sol.)........	0,99 ± 2 %	0,89	+0,15	0	10	1
Méthylal (heptane).	»	{ 0,61	+0,67	0	(16°C)	1
		{ 0,52	+0,67	0	(—22°C)	1

Dans le tableau suivant, nous donnons les résultats obtenus en remplaçant les données expérimentales ε par une représentation formelle de la grandeur d'excès $\Delta\varepsilon$:

$$\Delta\varepsilon = - \frac{B' v (1 - v)}{1 + A' v},$$

où A′ et B′ sont déterminés à l'aide d'un programme d'optimisation appliqué aux données expérimentales. Cette façon de procéder paraît avantageuse chaque fois que l'on ne dispose que d'un nombre réduit de points expérimentaux, que ceux-ci paraissent mal répartis dans la gamme des concentrations ou que certains d'entre eux paraissent douteux.

Système	μ_g (Tables NBS)	μ	ξ	a	Écart (%)	A′	B′	g^0
Benzonitrile (CCl_4)..........	4,42; 4,18 ± 2 %	4,26	—0,18	0	1,4	5,12	5,12	1
Pyridine (benzène).	2,15; 2,33; 2,19 ± 2 %	2,14	—0,08	13,7	—2,3	0,798	3,346	1,17
T H F (heptane)...	1,63 ± 5 %	1,66	+0,05	0	1,85	0,439	1,164	1
Et_3N (heptane)....	0,66 ± 5 %	0,70	+0,17	0	4,3	0,557	0,051	1
Éther (cyclohexane)...	1,11; 1,19; 1,15 ± 2 %	1,15	+0,36	0	0	0,140	0,700	1

4. Discussion. — *a*. La représentation paramétrique est limitée aux cas où la grandeur d'excès $\Delta\varepsilon$ n'est pas trop dissymétrique.

b. Dans le cas de la pyridine, la deuxième façon de procéder paraît donner un résultat acceptable après élimination de certains points expérimentaux douteux.

c. Pour le bromoforme, la valeur donnée en phase gazeuse paraît douteuse, car elle est très voisine de celle du moment du chloroforme ([6]).

6. Conclusion. — Nous pensons que la programmation de cette méthode de détermination des moments dipolaires dans l'état liquide permet une étude systématique plus complète et rapide des propriétés des molécules de substances liquides, dans le cas où il n'y a pas formation de complexe défini, soit par autoassociation du constituant polaire, soit par interaction avec le constituant apolaire utilisé. Cette étude des liquides polaires paraît un préalable nécessaire à toute utilisation de solvants polaires en vue de la détermination du moment dipolaire de substances difficilement solubles [(7), (8)].

7. Formulaire :

$$P = \frac{(\varepsilon - \varepsilon_\infty)(2\varepsilon + \varepsilon_\infty)}{\varepsilon(\varepsilon_\infty + 2)^2} = \frac{4\pi\mathcal{N}}{9kT}\sum_i N_i \frac{g_i \mu_i^2}{A_i} = \frac{4\pi\mathcal{N}}{9kT}\sum_i N_i (\mu_0^2)_i,$$

$$g_i = 1 + a_{ii} N_i + \sum_{j \neq i} a_{ij} N_j, \qquad \text{où} \quad a_{ij} = \frac{4\pi\mathcal{N}}{225 k^3 T^3}\left(\frac{\mu_i \mu_j}{r_i^2}\right)^3,$$

$$\lambda = \frac{3(\varepsilon - 1)}{2\varepsilon + 1} \qquad \text{et} \qquad F_{12} = (1 - F_2)(1 - F_2).$$

Lorsque la littérature ne nous fournit pas de valeur expérimentale de η le programme prévoit de poser : $|\eta| = |\xi|$,

$$F_1 = \frac{2(\varepsilon - 1)(\varepsilon_\infty - 1)}{3(2\varepsilon + \varepsilon_\infty)}\left\{\eta + \frac{(1+\eta)\xi}{1 - \lambda\xi}\left[3 - \frac{9}{2}\left(\xi + \frac{1}{2\varepsilon + 1}\right)\right]\right\},$$

F_2 est obtenu en changeant ξ en $-\xi/2$ et η en $-\eta/2$.

(*) Séance du 10 janvier 1972.

(1) A. Weisbecker et J. Barriol, *J. Chim. Phys.*, 65, 1968, p. 1369.
(2) J. G. Kirkwood, *J. Chim. Phys.*, 7, 1939, p. 911.
(3) A. Weisbecker, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 1442.
(4) J. Barriol et A. Weisbecker, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2831.
(5) Tables NBS n° 10, *Selected values of Electric Dipole Moments for molecules in the Gaz Phase*, Librairie Lavoisier, Paris.
(6) C. Ginet, *Thèse de 3e cycle*, Laboratoire de Chimie théorique, Nancy.
(7) A. Weisbecker et A. M. Rouquié, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 572.
(8) A. M. Rouquié et A. Weisbecker, *J. Chim. Phys.*, 68, 1971, p. 910 et 916.

Laboratoire de Chimie théorique,
Centre de 2e cycle,
Faculté des Sciences,
54-Nancy,
Meurthe-et-Moselle.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Solutions diluées d'électrolytes dans les solvants mixtes eau-éthanol à 25°. Mesure des conductivités de l'iodure de potassium.* Note (*) de MM. **Gérard Delesalle**, **Jean-Pierre Demey**, **Pierre Devrainne** et **Joseph Heubel**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs déterminent les valeurs de Λ_{0KI}, λ_{0K^+} et celles de a, distance minimale d'approche pour des solutions de KI dans les mélanges eau-éthanol à 25°. Ils en déduisent les rayons ioniques « vrais » à partir de la viscosité « réelle » des solutions et mettent en évidence une hétérosolvatation fonction de la structuration du solvant et de la différence de basicité des constituants.

De nombreux auteurs ont étudié la conductivité de l'iodure de potassium en solutions diluées : notamment Owen (1), Jervis (2) et Brusset-Kikindai (3), en ce qui concerne les solutions aqueuses; Copley (4), Kay (5), en ce qui concerne les solutions dans l'éthanol; par contre très peu de chercheurs se sont intéressés aux mélanges de ces solvants (6).

Nous avons mesuré les conductivités dans les solvants mixtes eau-éthanol pour dix valeurs de fraction molaire x comprises entre 0 et 1.

Les valeurs expérimentales obtenues en solutions très diluées sont analysées sur machine «Bull Gamma» M 40, à l'aide du programme d'approximations successives de Fuoss-Hsia (7). Nous pouvons ainsi évaluer la conductivité équivalente limite Λ_0, la constante d'association et le paramètre a : « distance minimale d'approche » des ions en contact dans une paire. Connaissant la conductivité ionique limite de l'ion I^- dans les mélanges eau-éthanol (8), nous avons pu déduire celle de l'ion K^+.

Les résultats sont reportés, ainsi que les valeurs des rayons ioniques selon Stokes, dans le tableau suivant.

TABLEAU

x	Λ_0	$\lambda_{0_{K^+}}$	η_0	r_{St} (K^+)	r_{St} (I^-)	$\sum r_{St}$	a
0	150,83	73,90	0,008 94	1,24	1,19	2,43	–
0,05	105,61	47,31	0,014 3	1,21	0,98	2,19	–
0,099	80,00	34,30	0,019 2	1,24	0,93	2,17	5,3
0,188	61,22	23,45	0,023 1	1,51	0,94	2,45	5,7
0,269	54,74	19,16	0,024 0	1,78	0,96	2,74	6,4
0,417	49,51	14,36	0,021 5	2,65	1,08	3,73	7,6
0,505	48,53	13,65	0,019 7	3,04	1,19	4,23	8,6
0,610	48,98	14,68	0,017 5	3,19	1,36	4,55	9,5
0,715	49,65	16,30	0,015 4	3,26	1,59	4,85	10,8
0,815	50,04	18,26	0,013 6	3,29	1,89	5,18	12,0
0,902	50,19	20,42	0,012 2	3,29	2,25	5,54	12,75
1	50,70	23,59	0,010 96	3,20	2,75	5,94	13,8

Une première remarque s'impose, concernant la variation de ces rayons ioniques : l'ion solvaté a un rayon plus faible que le rayon cristallographique, ce qui est connu; cependant ce rayon décroît si x croît et passe par un minimum peu profond pour x faible. On ne peut, compte tenu du diamètre des molécules d'alcool qu'en déduire une diminution de la solvatation qui est donc bien réelle dans l'eau pure.

La détermination des rayons selon Stokes est donc entachée d'une erreur systématique. On peut admettre avec Kortum et Weller (9) que les valeurs de viscosité qui interviennent dans la formule de Stokes sont trop fortes. Vraisemblablement, l'ion ne se déplace pas à travers les agrégats de solvant, mais dans un milieu continu de molécules discrètes entourant les agrégats, de viscosité réelle $\eta_{0_v} < \eta_{0_m}$, viscosité macroscopique. Ceci peut s'accorder avec la théorie de la solvatation de Samoïlov (10) ou avec celle de Frank-Evans (11).

Ayant remarqué que les valeurs de $\sum r_{St}$ (somme des rayons selon Stokes) sont systématiquement deux fois plus faibles (environ) que celle de a, nous avons admis que a représentait la somme des rayons ioniques vrais : $a = r_{K^+} + r_{I^-}$.

La relation de Stokes :

$$r_i = \frac{\text{Cte}}{\eta_{0_m} \lambda_{0_i}} \qquad \text{devient} \qquad r_{i_{\text{« vrai »}}} = \frac{\text{Cte}}{\eta_{0_v} \lambda_{0_i}};$$

$$\underbrace{r_{I_v^-} + r_{K_v^+}}_{a} = \frac{\text{Cte}}{\eta_{0_v}} \left(\frac{1}{\lambda_{0_{I^-}}} + \frac{1}{\lambda_{0_{K^+}}} \right).$$

$$\underbrace{r_{I^-} + r_{K^+}}_{\sum r_{St}} = \frac{\text{Cte}}{\eta_{0_m}} \left(\frac{1}{\lambda_{0_{I^-}}} + \frac{1}{\lambda_{0_{K^+}}} \right).$$

Nous obtenons ainsi le rapport

$$\frac{\sum r_{St}}{a} = \frac{\eta_{0_v}}{\eta_{0_m}}.$$

Pour $x = 1$, on trouve

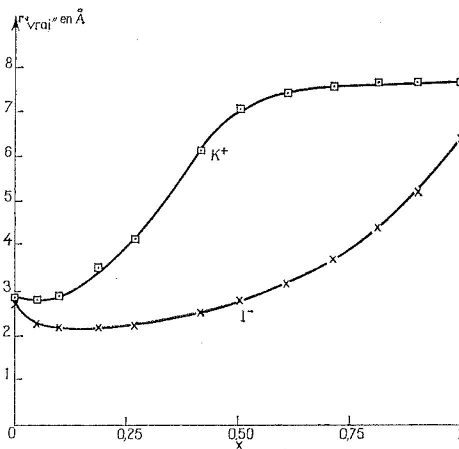
$$\frac{\eta_{0_v}}{\eta_{0_m}} \# 0,43.$$

Si l'on admet que ce rapport est statistiquement constant dans tout le domaine de fraction molaire et que la viscosité moyenne est la même autour de l'anion et du cation, on trouve comme rayon de l'ion iodure au minimum (soit pour $x = 0,15$), $r_{I^- \text{vrai}} = 0,94/0,43 = 2,18$ valeur très voisine du rayon cristallographique.

Ainsi quand x augmente, on passe d'un ion hydraté à un ion sec. On peut attribuer ce phénomène à deux causes :

D'une part le solvant est structuré au maximum pour $x = 0,1$ (12). L'attraction solvant-solvant concurrence l'interaction ion-solvant. D'autre

part, en raison de la basicité plus élevée de l'alcool ([12]), le complexe cation-solvant devient plus stable, le complexe anion-solvant moins stable, ce qui peut expliquer le déplacement de l'abscisse du minimum de solvatation anionique vers les valeurs plus élevées de x et celui se rapportant à la solvatation cationique vers les valeurs plus faibles.



La figure représente la variation des rayons ioniques vrais. On remarque que l'ion K^+ est un peu hydraté en solution aqueuse et reste faiblement hydraté jusque vers $x = 0,1$.

Au-delà, son rayon augmente rapidement et tend vers une limite pour $x \neq 0,70$. Cette limite peut être interprétée comme une saturation par l'éthanol et montre la nette influence de la basicité du solvant sur la solvatation cationique. Par contre, l'ion iodure a sa couche de solvatation qui augmente lentement, mais régulièrement, l'alcool se substituant à l'eau, et sa solvatation par l'éthanol n'est complète que pour $x = 1$.

(*) Séance du 10 janvier 1972.

(1) B. Owen et H. Zeldes, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 1083.
(2) R. E. Jervis, D. R. Muir, J. P. Butler et A. R. Gordon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 2855.
(3) H. Brusset et M. Kikindai, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 1150.
(4) Copley, Murray-Rust et Hartley, *J. Chem. Soc.*, 137, 1930, p. 2492.
(5) R. L. Kay, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 2099.
(6) L. C. Connell, R. T. Hamilton et J. A. Butler, *Proc. Roy. Soc.* (London), série A, 147, 1934, p. 418.
(7) R. M. Fuoss et K. L. Hsia, *Proc. Natl. Acad. Sc. U. S.*, 57, 1967, p. 1550 et 1818.
(8) J. P. Demey, G. Delesalle, J. M. Hochart et P. Devrainne, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 935.
(9) G. Kortüm et A. Weller, *Z. Naturforschg.*, 5 *a*, 1950, p. 598.
(10) O. Samoïlov, *Disc. Faraday. Soc.*, 24, 1957, p. 141-216.
(11) H. S. Frank et M. W. Evans., *J. Chem. Phys.*, 13, 1945, p. 507.
(12) F. Franks et D. J. Ives, *Quart. Rev. (London)*, 20, 1966, p. 1.

Laboratoire de Chimie minérale I,
Université des Sciences et Techniques,
B. P. n° 36,
59-*Villeneuve d'Ascq, Nord.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Application des spectrométries infrarouge et Raman à l'étude de la solvatation des sels des métaux alcalins par la pyridine : détermination du nombre de solvatation de l'ion* Li^+ *par la pyridine.* Note (*) de MM. **Jacques Bouvière**, **Bernard Dimon**, **Bernard Brun** et **Jean Salvinien**, présentée par M. Georges Champetier.

Ces dernières années, de nombreux auteurs [(1) à (5)] ont utilisé les spectrométries infrarouge et RMN pour étudier la solvatation des métaux alcalins par des accepteurs organiques possédant des doublets libres.

A l'aide des spectrométries infrarouge et Raman nous avons étudié la solvatation des métaux alcalins par la pyridine en solution dans le nitrométhane.

1. Étude qualitative de la formation du complexe. — En spectrométries Raman et infrarouge, la formation du « complexe lithium-pyridine » est mise en évidence par un dédoublement de certaines bandes d'absorption de la pyridine; mais ce phénomène est le plus net sur la bande de respiration du cycle de la pyridine située à 992 cm^{-1}. Nous distinguons deux effets :

— *un effet d'anion :* l'écart $\Delta\tilde{\nu}$ entre les bandes de la pyridine libre et liée est indépendant de la nature de l'anion, pour des sels possédant le même cation (exemple, *fig.* 1 : $LiClO_4$, LiBr, $LiNO_3$, LiCl);

— *un effet de cation :* l'écart $\Delta\tilde{\nu}$ est inversement proportionnel à la masse du cation [exemple, *fig.* 2 : $LiNO_3$, NH_4SCN, NaCl, H_2O a été ajouté à titre comparatif (6)].

L'analyse des différentes vibrations de la pyridine montre que, seules, celles du squelette sont perturbées. Ceci prouve que l'interaction de l'ion métallique avec la pyridine se situe au niveau de l'azote porteur d'un doublet libre. L'examen en infrarouge lointain d'une solution sel métallique-pyridine dans le nitrométhane montre l'apparition d'une bande nouvelle à 420 cm^{-1} pour les sels de lithium, 195 cm^{-1} pour les sels d'ammonium. Cette bande n'est attribuable ni à la pyridine, ni au solvant : c'est une vibration caractéristique du cation dans la cage de solvatation et plus précisément de la « liaison Li—N ».

2. Détermination du nombre de solvatation de l'ion Li^+ par la pyridine. — Nous utilisons comme sel alcalin le perchlorate de lithium à cause de sa solubilité importante dans la solution nitrométhane-pyridine.

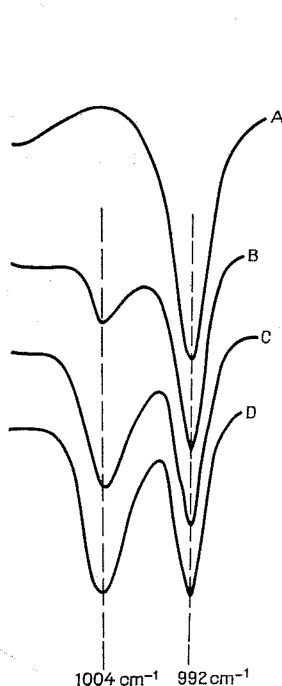


Fig. 1

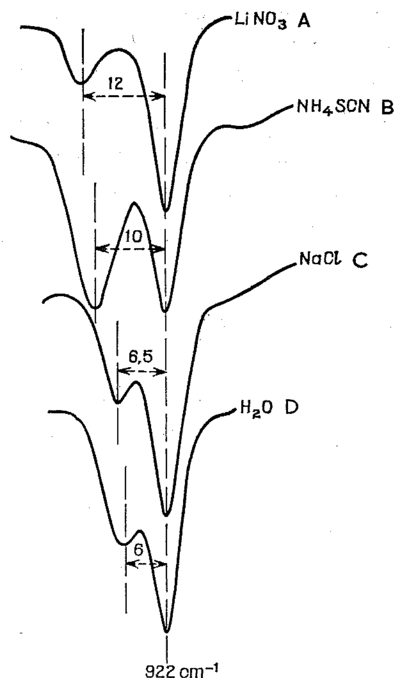


Fig. 2

Fig. 1 et 2. — Dédoublement de la bande d'absorption située à 992 cm^{-1} de la pyridine. par différents sels en solution dans le nitrométhane.

(1) Mise en évidence de l'effet d'anion :

A : Solution nitrométhane-pyridine 1,5 M (N. M. P.);
B : N. M. P. + $LiNO_3$;
C : N. M. P. + LiBr;
D : N. M. P. + $LiClO_4$.

(2) Mise en évidence de l'effet de cation :

A : N. M. P. + $LiNO_3$;
B : N. M. P. + NH_4SCN;
C : N. M. P. + NaCl;
D : N. M. P. + H_2O.

C'est sur la bande de respiration du cycle de la pyridine, située à 992 cm^{-1} que ce dédoublement est le plus net, c'est pourquoi la détermination du nombre de solvatation de l'ion Li^+ par la pyridine est effectuée sur cette bande d'absorption par deux méthodes spectrales :

1° *Par spectrométrie infrarouge :* La variation de l'absorbance de la raie de la pyridine libre située à 992 cm^{-1}, d'une part et de la raie de la pyridine complexée située à 1004 cm^{-1}, d'autre part, est portée en fonction de la molarité du perchlorate de lithium (*fig.* 3).

On obtient deux droites de pentes différentes : l'intersection de ces deux droites nous donne une estimation du nombre de solvatation de l'ion Li^+ (3,9 et 3,8);

2° *Par spectrométrie Raman :* L'intensité intégrée [I] est directement proportionnelle à la concentration en moles par litre de l'entité responsable de la vibration étudiée :

$$[I] = k.c.$$

Pour éliminer les erreurs dues aux fluctuations de l'intensité du rayonnement du laser, nous portons le rapport intensité intégrée de la bande

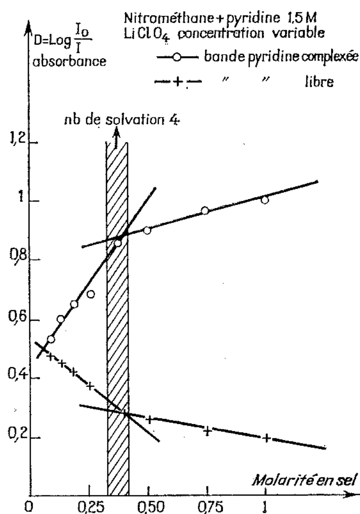


Fig. 3

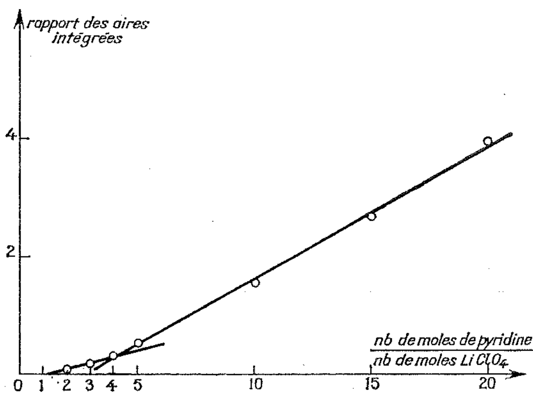


Fig. 4

Fig. 3 et 4. — Détermination du nombre de solvatation de l'ion Li^+ par la pyridine :

(3) en spectrométrie d'absorption (infrarouge);

(4) en spectrométrie de diffusion (Raman).

libre/intensité intégrée de la bande liée en fonction du rapport nombre de moles de pyridine/nombre de moles de $LiClO_4$ (*fig.* 4).

Les aires sont mesurées au planimètre. Les résultats sont portés dans le tableau.

Ces résultats sont obtenus à partir de solutions environ 3 M en pyridine dans le nitrométhane et de concentration en sel variable.

Comme en infrarouge, nous obtenons deux droites de pentes différentes (*fig.* 4), le changement de pente se situe à une valeur du rapport de l'ordre de 4,2.

TABLEAU

$\frac{\text{Moles de pyridine}}{\text{Moles de sel } LiClO_4}$	[I] de la bande libre (mm^2)	[I] de la bande liée (mm^2)	$\frac{\text{[I] bande libre}}{\text{[I] bande liée}}$
20	1800	460	3,91
15	1660	610	2,72
10	1540	970	1,58
5	860	1 600	0,53
4	540	1 600	0,33
3	380	1 960	0,19
2	260	2 970	0,08

DISCUSSION. — Tous ces résultats suggèrent une valeur de 4 pour le nombre de solvatation de l'ion Li^+ par la pyridine.

La forme tétraédrique correspond à la façon la plus simple de disposer les 4 molécules de coordinats autour du cation métallique.

Le fait d'observer une vibration en infrarouge lointain attribuable sans ambiguïté à la liaison Li—N permet de supposer que le complexe formé n'est pas d'origine purement électrostatique.

Mais cette vibration est totalement absente dans le spectre Raman et ceci nous permet de conclure avec Edgell et coll. (7) que les forces de nature covalente sont faibles et que les vibrations de ces ions alcalins ont lieu essentiellement sous l'influence de forces de nature ionique.

(*) Séance du 10 janvier 1972.

(1) MING KEONG WONG, W. J. MC KINNEY et A. I. POPOV, *J. Chemical Chemistry*, 75, n° 1, 1971, p. 56-60.

(2) B. W. MAXEY et A. I. POPOV, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, n° 1, 1969, p. 20-24.

(3) J. L. WUEPPER et A. I. POPOV, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, n° 16, 1969, p. 4352-4355.

(4) W. MC KINNEY et A. I. POPOV, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, n° 3, 1970, p. 535-537.

(5) J. L. WUEPPER et A. I. POPOV, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, n° 6, 1970, p. 1493-1496.

(6) J. ROUVIÈRE, *Thèse*, Montpellier, 1970, p. 159.

(7) W. F. EDGELL, J. LYFORD, R. WRIGHT, W. RISEN et A. WATTS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 2240-2246.

Université du Languedoc,
Laboratoire de Chimie physique,
place Eugène-Bataillon,
34-Montpellier, Hérault.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les moments électriques de quelques acyl-pyrroles.* Note (*) de MM. **Daniel Marcel Bertin**, **Michel Farnier** et **Henri Lumbroso**, présentée par M. Paul Laffitte.

Un examen des moments électriques des formyl-2 et acétyl-2 pyrroles et du formyl-3 pyrrole, au sein de divers solvants, permet d'en préciser la conformation prédominante (NO-*cis* pour les premiers, NO-*trans* pour le dérivé substitué en 3). Les moments électriques du cyano-2 pyrrole et du nitro-4 formyl-2 pyrrole ont également été déterminés.

Dans le tableau nous avons inscrit les moments électriques des dérivés du pyrrole examinés dans ce travail et, pour les acylpyrroles, les moments [notés M(**c**) et M(**t**)] calculés pour les conformations planes NO-*cis* et NO-*trans*.

Les moments du formyl-2 pyrrole mesurés dans les solvants non basiques (cyclohexane et tétrachlorure de carbone) sont très inférieurs à ceux observés dans le benzène, le dioxanne et la diméthyl-2.5 pyrazine, solvants basiques à des degrés divers. Au sein des premiers solvants le formyl-2 pyrrole est en partie auto-associé [la constante de formation du dimère serait, dans le tétrachlorure de carbone, de 77 ± 14 [2] ou de 86,6 l/mole [3]] : les moments indiqués dans ces solvants ont été déterminés en examinant un grand nombre de solutions, comprenant des solutions *très* diluées, et en appliquant une méthode de calcul de la polarisation $P_{2\infty}$ du soluté suffisamment sûre pour que l'on puisse considérer qu'ils se rapportent au monomère pratiquement pur. Dans les solvants basiques le formyl-2 pyrrole est sans doute associé dans une large mesure au solvant, et la valeur du moment correspond dans ce cas au complexe par liaison hydrogène (soluté...solvant).

Les dérivés du pyrrole substitués en 2 ou en 3 par un substituant attracteur d'électrons ont une structure électronique « hybride de résonance » entre un schéma de valence classique (où l'interaction par effet mésomère entre le pyrryle et le substituant serait absente), deux schémas ioniques I_3 et I_5, ou un schéma I_2, possédant une charge unitaire + 1 sur l'un des carbones du cycle [le carbone C(3) ou C(5), et le carbone C(2)] et une charge égale à — 1 sur un des atomes du substituant, et un schéma D portant une charge + 1 sur l'azote intracyclique et une charge — 1 sur le substituant. Selon cette description, la contribution des schémas I se traduit par la présence d'un moment mésomère $\mathbf{m}$ ($\mathbf{m}_2$ ou $\mathbf{m}_3$ selon que l'on considère un pyrrole substitué en 2 ou en 3), tandis que la participation du schéma D se manifesterait par l'existence d'un moment d'interaction $\mathcal{M}_2$ ou $\mathcal{M}_3$.

TABLEAU

Composé	Solvant ([a])	M(c)	M(t)	μ ([d])
Pyrrole	Liquide ([b])			1,52
	c			1,74
	t			1,77
	b			1,84
	d			2,05
	p			2,13
Cyano-2 pyrrole	*b*			3,76
Formyl-2 pyrrole	Liquide ([c])			1,95
	c	1,80	3,73	1,30
	t	1,78	3,75	1,59
	b	1,80-1,75	3,79	2,20
	d	1,80-1,71	3,96	2,57
	p	1,80-1,69	4,02	2,67
Nitro-4 formyl-2 pyrrole	*d*	3,0	6,3	4,20
Acétyl-2 pyrrole	*b*	1,37-1,30	4,06	1,74
	d	1,37-1,15	4,23	2,16
Formyl-3 pyrrole	*b*	3,56	4,91	4,96
	d	3,69	5,12	5,59

([a]) Le moment en phase liquide a été déterminé par application de l'équation de Onsager ([1]); les moments en solution dans le cyclohexane, le tétrachlorure de carbone, le benzène, le dioxanne et la diméthyl-2.5 pyrazine (*c*, *t*, *b*, *d* et *p*) l'ont été en utilisant l'équation de P. Debye.

([b]) A 25,0°, $\varepsilon = 7,672$, $n_D = 1,5081$, $d_4 = 0,9658$.

([c]) A 51,1°, $\varepsilon = 10,34$, $n_D = 1,581$, $d_4 = 1,158$.

([d]) A 25° (sauf indication contraire), pour $P_E + P_A = R_D$, et exprimés en unités debye (1 D = 10^{-18} C. G. S. é. s.).

1. Les moments des conformations **c** et **t** des acyl-2 pyrroles ont été calculés en appliquant l'équation vectorielle :

$$\mathbf{M} = \boldsymbol{\mu}(\text{pyrrole}) + \boldsymbol{\mu}(\text{PhCOR}),$$

qui implique $\mathcal{M}_2 = 0$, pour les raisons subséquentes :

a. L'examen du diagramme moléculaire, construit par une méthode élaborée ([4]), du formyl-2 pyrrole indique $\mathcal{M}_2 = 0,07$ D seulement et, de façon suffisamment approchée, $\mathbf{m}_2 = \mathbf{m}(\text{PhCHO})$.

b. Le moment observé pour la molécule de cyano-2 pyrrole, qui pourrait en principe contenir le terme $\mathcal{M}_2$, est égal à la somme vectorielle des moments du pyrrole, 1,84 D, et du benzonitrile [$\mu = 4,05$ D ([5])].

c. Le moment du formyl-2 pyrrole observé dans le tétrachlorure de carbone est en accord avec celui calculé en ignorant le terme $\mathcal{M}_2$ [et acceptant $\mathbf{m}_2 = \mathbf{m}(\text{PhCHO})$], pour la conformation plane **c** indiquée comme largement majoritaire (**c**/**t** = 9 dans l'acétone-d_6, à 34°) pour le N-méthyl formyl-2 pyrrole après examen de l'effet Overhauser en spectroscopie de résonance magnétique nucléaire ([6]). Au sein du tétrachlorure de carbone de faible constante diélectrique ($\varepsilon = 2,2$ contre 20,7 pour l'acétone,

à 25°), le rapport conformationnel est très accru, et dépasserait largement la valeur 9.

Utilisant les dimensions exactes de la molécule de pyrrole [7], et adoptant μ(PhCOR) = 2,99 et 2,92 D (selon que R = H ou Me), inclinés à 34 ou 49° sur l'axe Ph—C [8], qui devient l'axe C(2)—C lorsque l'on considère un acyl-2 pyrrole, on obtient les résultats indiqués dans le tableau où [pour M(**c**)] la première valeur se rapporte à la forme **c** libre, la seconde à cette forme supposée combinée au solvant basique (on a admis que l'effet de solvant change seulement la valeur du moment du radical pyrryle).

Il est clair qu'au sein du cyclohexane et du tétrachlorure de carbone le formyl-2 pyrrole existe surtout sous la conformation **c**, tandis que dans les solvants basiques on doit, pour expliquer les moments observés, retenir à côté de la forme **c** une certaine quantité de forme **t**, d'autant plus grande que le solvant est plus basique. Cette hypothèse est nécessaire car les moments déterminés en milieu basique sont *supérieurs* aux moments calculés M(**c**) en supposant une association du soluté avec le solvant, laquelle serait d'ailleurs beaucoup plus malaisée pour la forme **c** que pour la forme **t**. En solution dans le benzène, le dioxanne et la diméthyl-2.5 pyrazine les rapports conformationnels **c**/**t** seraient, respectivement, de 9, 2,5 et 2,3; ils atteindraient pour l'acétyl-2 pyrrole 11,5 et 4,9 au sein du benzène et du dioxanne. De tels déplacements de l'équilibre conformationnel en passant d'un solvant non basique à des solvants de basicités croissantes se comprennent aisément si l'on admet une compétition entre les équilibres (**s**, solvant basique) :



$$\mathbf{c} + \mathbf{s} \rightleftharpoons \mathbf{t} + \mathbf{s}, \qquad \mathbf{t} + \mathbf{s} \rightleftharpoons (\mathbf{t} \ldots \mathbf{s}).$$

Mlle Marinangeli [9] et plus récemment Cumper et Wood [10] ont également suggéré que la forme **c** est, en solution benzénique et dioxannique, prédominante pour les formyl-2 et acétyl-2 pyrryles.

Les moments des formes **c** et **t** du nitro-4 formyl-2 pyrrole ont été calculés à partir de ceux du nitro-3 N-méthylpyrrole 6,15 D [11], du N-méthylpyrrole (1,98 D), du pyrrole et du benzaldéhyde. Pour ce composé on peut évaluer à environ 3 le rapport conformationnel **c**/**t** en solution dioxannique.

En phase liquide les phénomènes sont certainement très complexes. La valeur observée pour le moment du formyl-2 pyrrole sous cet état (1,95 D) indique que tous les dimères n'ont pas, comme en solution tétrachlorocarbonique diluée [2], une conformation cyclique apolaire (si elle est rigide), à deux liaisons hydrogène N—H...O=C et que, par suite, il peut se former des multimères de grand moment.

2. L'acroléine ayant la conformation *s-trans* et l'oxyde de mésityle (dont le moment représenterait assez bien celui de l'acroléine sous la

forme instable *s-cis*) la conformation *s-cis* [12] on peut supposer [13], pour le formyl-3 pyrrole :

M (c) = μ(pyrrole) + μ(oxyde de mésityle), M (t) = μ(pyrrole) + μ(acroléine).

L'examen du moment expérimental indique que le formyl-3 pyrrole a (surtout) la conformation NO-*trans*, qui a été retenue pour le formyl-3 N-tertiobutylpyrrole après étude du spectre de résonance magnétique nucléaire (stéréospécificité du couplage ^5J) [6] et pour les formyl-3 et acétyl-3 indoles à la suite d'une analyse des moments électriques [14].

La conformation NO-*cis* des acyl-2 pyrroles, la forme NO-*trans* du formyl-3 pyrrole possèdent, comme dans l'acroléine, la méthylvinylcétone et la méthacroléine [12], les doubles liaisons C(2)=C(3) et C=O en situation mutuelle *s-trans*, ce qui expliquerait leur stabilité vis-à-vis de l'autre conformation plane. La forme NO-*cis* des acyl-2 pyrroles bénéficierait en plus d'une attraction électrostatique entre les dipôles des liaisons H—N et C=O, pratiquement antiparallèles.

(*) Séance du 10 janvier 1972.

(1) L. Onsager, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 1936, p. 1486.
(2) A. Jung, *Revue française du GAMS*, 6, 1970, p. 54.
(3) D. J. Chadwick et G. D. Meakings, *J. Chem. Soc.*, D, 1970, p. 637; et Communication privée.
(4) R. D. Brown et B. A. W. Coller, *Theoret. Chim. Acta*, 7, 1967, p. 259.
(5) A. L. McClellan, *Tables of Experimental Dipole Moments*, W. H. Freeman and Co., San Francisco et Londres, 1963.
(6) B. Roques, Mlle C. Jaureguiberry, Mmes S. Combrisson et M.-Cl. Fournié-Zaluski, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 2693.
(7) L. Nygaard, J. T. Nielsen, J. Kirchheiner, G. Maltesen, J. Rastrup-Andersen et G. O. Sörensen, *J. Mol. Structure*, 3, 1969, p. 491.
(8) *Voir* H. Lumbroso, C. Pigenet, A. Arcoria et G. Scarlata, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 3838.
(9) Mlle A. Marinangeli, *Ann. Chim.* (Italie), 44, 1954, p. 219.
(10) C. W. N. Cumper et J. V. M. Wood, *J. Chem. Soc.*, B, 1971, p. 1811.
(11) H. Lumbroso et C. Carpanelli, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 3198.
(12) *Voir* P. D. Foster, V. M. Rao et R. F. Curl Jr, *J. Chem. Phys.*, 43, 1966, p. 1064; F. H. Cottee, B. P. Straughan, C. J. Timmons, W. F. Forbes et R. Shilton, *J. Chem. Soc.*, B, 1967, p. 1146; M. Suzuki et K. Kozima, *J. Mol. Spectrosc.*, 38, 1971, p. 314.
(13) H. Lumbroso, Mme D. Mazet, J. Morel et Cl. Paulmier, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1481.
(14) S. V. Tsukerman, N. S. Pivnenko, A. I. Bugai et V. F. Lavrushin, *Zh. Strukt. Khim.*, 12, 1971, p. 443.

Faculté des Sciences de Paris VI,
Laboratoire de Chimie générale,
11, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris*, 5e
et
Laboratoire
de Chimie organique générale,
Université de Dijon,
Faculté des Sciences,
6, *boulevard Gabriel,*
21-*Dijon,*
Côte-d'Or.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par effet Mössbauer des formes hautes et basses températures des oxydes* Li_5FeO_4 *et* $Li_5Fe_xAl_{1-x}O_4$. Note (*) de MM. **Christian Le Corre, Alain Malve, Charles Gleitzer** et **Jacques Foct**, transmise par M. Louis Néel.

L'effet quadrupolaire important et le faible déplacement isomérique mettent en évidence dans les deux formes de Li_5FeO_4 le caractère covalent des liaisons entre le fer et ses voisins. La substitution de l'aluminium au fer ne change pratiquement les spectres de la solution solide basse température alors que pour la solution solide haute température d'importantes transformations structurales sont détectées avec apparition d'un composé intermédiaire.

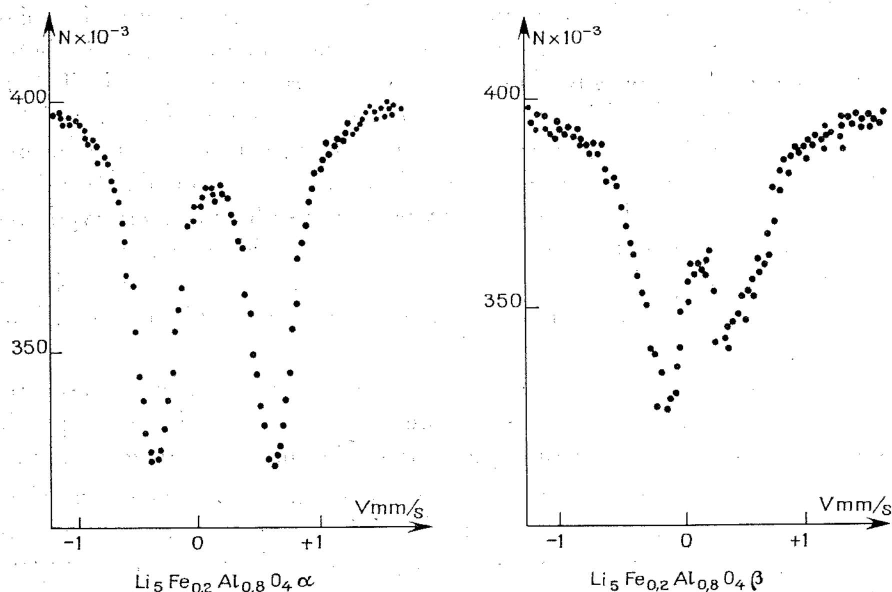
En maintenant dans l'azote entre 500 et 900°C des mélanges Fe_2O_3-Li_2O, G. Demoisson et coll. [1] ont obtenu l'oxyde ternaire Li_5FeO_4. Par rayons X on distingue deux formes α et β en dessous et au-dessus d'un point de transition situé à 805°C, d'après l'analyse thermique différentielle. L'existence de deux formes allotropiques a déjà été observée par Stewner et Hoppe dans des oxydes semblables Li_5GaO_4 et Li_5AlO_4 [(2) à (5)] dont les structures dérivent de celle de Li_2O, de type antifluorine, par substitution à trois lithium d'un cation trivalent et de deux lacunes. Groupes d'espace et motifs de ces oxydes, conséquences des ordres suivant lesquels se rangent cations et lacunes dans les sites tétraédriques sont difficiles à établir : les rayons X ne fournissent pas la position des lithium et parfois le monocristal nécessaire à la détermination complète du groupe spatial fait défaut [5]. Pour compléter l'étude structurale aux rayons X et aux neutrons nous cherchons à préciser par effet Mössbauer l'environnement du fer et à comparer les rôles du fer et de l'aluminium dans les solutions haute et basse température $Li_5Fe_xAl_{1-x}O_4$.

Les échantillons de $Li_5Fe_xAl_{1-x}O_4$ destinés à la spectrométrie Mössbauer sont mélangés à du nitrure de bore. Leur épaisseur est telle qu'il y ait 10 mg de fer par centimètre carré. Pour éviter toute hydratation, les échantillons sont maintenus sous vide au cours des mesures et des manipulations. Le spectromètre utilisé est un appareil « Elron » à accélération constante, la source est constituée de ^{57}Co dilué dans une matrice de palladium. L'étalonnage des vitesses s'obtient par comparaison au spectre du fer dont le centre définit le zéro des vitesses.

Le spectre de Li_5FeO_4 α, composé de deux pics d'égale intensité qui peuvent être ajustés de façon satisfaisante par des lorentziennes de 0,38 mm/s de largeur, ne permet de distinguer qu'un seul environnement caractérisé par un déplacement isomérique de 0,13 mm/s et un effet

quadrupolaire de 0,95 mm/s. Comme le laissent prévoir les mesures magnétiques macroscopiques les spectres ne présentent aucune décomposition magnétique à la température de l'azote liquide. Le spectre de la phase β est très semblable au précédent : déplacement isomérique de 0,13 mm/s, effet quadrupolaire de 1,00 mm/s et largeur de raie de 0,36 mm/s.

L'examen du diagramme de correlation entre effet quadrupolaire et déplacement isomérique établi par Brady et coll. [6] à partir de diffé-



$Li_5Fe_{0,2}Al_{0,8}O_4$ α — $Li_5Fe_{0,2}Al_{0,8}O_4$ β

rents composés inorganiques du fer conduirait à donner à l'ion fer une configuration bas spin Fe^{III}. Cette configuration bas spin qui n'a jamais été observée pour les complexes tétraédriques de la première série de transition, le champ des coordinats étant beaucoup plus faible dans un site tétraédrique que dans un site octaédrique, est définitivement écartée par la mesure des moments magnétiques : 5,8 μb pour Li_5FeO_4 α et 5,93 μb pour Li_5FeO_4 β. C'est donc la configuration ^6S qui est observée avec l'hypothèse du moment orbital trempé. Habituellement, dans un entourage tétraédrique régulier d'oxygène le fer a un déplacement isomérique de 0,35 mm/s et un effet quadrupolaire pratiquement nul. Pour expliquer la valeur élevée de l'effet quadrupolaire nous avons calculé la contribution du réseau au gradient de champ dans un modèle électrostatique. Les structures proposées pour Li_5AlO_4 [(4), (5), (7)] permettent d'estimer l'effet de réseau en considérant le fer comme une impureté. Le calcul convergent à partir d'une quinzaine d'angström, conduit à un effet maximum de 0,4 mm/s valeur surestimée par le modèle électrostatique

et majorée en tenant compte des incertitudes sur le facteur d'anti-écran et le moment quadrupolaire nucléaire. C'est la structure proposée après étude aux neutrons ([7]) dans laquelle la distance du cation trivalent au plus proche lithium est la plus faible, soit 1,80 Å, qui conduit à la contribution du réseau maximale.

Sans être négligeable, l'effet de réseau ne suffit pas à expliquer l'importance de l'effet quadrupolaire mesuré qui est essentiellement dû à la distribution des charges de valence. La faible valeur du déplacement isomérique observée ici pour du fer 3^+ implique une occupation des couches $4s$ dont la distribution sphérique ne contribue pas à l'effet quadrupolaire. La configuration ^6S étant sphérique elle aussi, il faut admettre la présence d'électrons $4p$ dans les composés α et β : l'état du fer n'est pas $3d^5$ uniquement mais un mélange de cet état avec des états contenant des électrons $4s$ et $4p$. La distorsion du tétraèdre d'oxygène, rencontrée dans d'autres oxydes, est insuffisante pour expliquer les spectres observés : il est probable qu'un lithium au moins soit impliqué dans des liaisons covalentes avec le fer, car les atomes de fer sont éloignés les uns des autres comme le prouve l'étude des solutions solides.

En montrant que l'état électronique du fer dans Li_5FeO_4 est très différent de l'ion libre Fe^{3+} la spectrométrie Mössbauer limite la portée des calculs d'énergie de réseau qui suppose le solide purement ionique.

Tous les spectres de la solution solide $Li_5Fe_xAl_{1-x}O_4$ α sont semblables; ils sont constitués de deux pics d'intensité et de largeurs égales que l'on peut ajuster de façon satisfaisante à des lorentziennes dont la largeur n'est pas modifiée par le degré de substitution. Les atomes de fer sont donc peu affectés par la nature des cations trivalents voisins ce qui est en accord avec les positions proposées par Stewner et Hoppe pour lesquelles la distance Al-Al est supérieure à 4 Å. Les conclusions tirées de l'étude des clichés Debye-Scherrer lorsque x varie de 0 à 1 selon lesquelles la solution solide α et totale ne sont pas contredites par les résultats de spectrométrie Mössbauer.

Par contre la solution solide β n'est pas totale. Pour $x = 0,43$ on observe par rayons X l'apparition d'un composé ([8]) dont le spectre Mössbauer, formé de deux pics de même intensité et de largeur 0,37 mm/s conduit à un déplacement isomérique de 0,125 mm/s et un effet quadrupolaire de 0,92 mm/s. Pour les faibles valeurs de x comprises entre 0 et 0,33 les rayons X indiquent une solution solide et les spectres Mössbauer qui ne sont plus composés d'un seul doublet révèlent la présence de plusieurs sites. Sans disposer encore de la détermination précise de la structure il nous est impossible de donner une description des différents environnements. On constate cependant que l'effet quadrupolaire est considérablement réduit et n'est en moyenne que de 0,6 mm/s environ

et que les populations relatives des différents environnements varient fortement avec x. Comme l'environnement électronique du noyau résonnant n'est plus indifférent à la nature des cations trivalents les plus proches, on peut prévoir que dans Li_5AlO_4 β les ions trivalents seront plus proches que dans les autres composés étudiés et que la structure le différentie nettement de Li_5FeO_4 α et Li_5FeO_4 β.

(*) Séance du 3 janvier 1972.

(1) G. Demoisson, F. Jeannot, C. Gleitzer et J. Aubry, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 458.
(2) F. Stewner et R. Hoppe, *Act. Cryst.*, 27, 1971, p. 616.
(3) F. Stewner et R. Hoppe, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 140, 1971, p. 140.
(4) F. Stewner et R. Hoppe, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 380, 1971, p. 241.
(5) F. Stewner et R. Hoppe, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 381, 1971, p. 149.
(6) P. R. Brady, P. R. F. Wigley et J. F. Duncan, *Rev. Pure Appl. Chem.*, 12, 1964, p. 433.
(7) F. Stewner et R. Hoppe, *Die Naturwissenschaften*, 6, 1968, p. 297.
(8) A. Malve, C. Gleitzer et J. Aubry, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 888.

Ch. Le C. et J. F. :
Laboratoire de Métallurgie de E.N.S.M.I.N., associé au C. N. R. S. n° 159, 54-Nancy, Meurthe-et-Moselle;

A. M. et Ch. G. :
Laboratoire de Chimie du Solide, associé au C. N. R. S. n° 158, Département Chimie minérale A, Faculté des Sciences, 54-Vandoeuvre, Nancy.

ÉLECTROCHIMIE. — *Électroréduction des dérivés carbonylés α-insaturés. Comportement, à l'électrode à gouttes, des phénones α-éthyléniques.* Note (*) de Mlle **Marie-Andrée Michel**, MM. **Pierre Martinet**, **Guy Mousset** et **Jacques Simonet**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans un grand nombre de travaux, il est fait mention de la réduction électrochimique des cétones éthyléniques et il apparaît de toute évidence que la double liaison est saturée en priorité avec une certaine sélectivité [(1) à (5)].

Le travail entrepris sur la réduction des dérivés carbonylés [(3), (4), (5)], nous a amenés à vérifier la réactivité de la double liaison pour les dérivés du type



La cétone la plus simple de la série avait été réduite polarographiquement par Zuman et Michl (1). La formation de cétone saturée à l'électrode avait été montrée. Son courant limite de réduction relativement faible, de caractère cinétique, était interprété par l'existence d'un équilibre céto-énolique à l'électrode indicatrice.

Par le présent travail nous montrons, par électrolyse préparative, la formation non seulement de la cétone saturée mais aussi de l'alcool éthylénique isomère qui est non électroactif.

Résultats expérimentaux. — Lors de la réduction en milieu aqueux tamponné non acide, deux vagues polarographiques sont observées. Une étude coulométrique montre que la première vague est à 2 F si le pH est inférieur à 10. Au-delà, on observe une polymérisation du dépolarisant. Le courant limite de la seconde vague est nettement inférieur à celui de la première et dépend surtout de la nature du substituant R.

Le tableau suivant donne quelques valeurs d'intensités et de potentiels de vagues observées pour trois cétones à divers pH.

En milieu organique suffisamment protique non tamponné, deux vagues biélectroniques sensiblement égales sont observées. La seconde s'identifie à la vague de réduction de la cétone saturée.

Après microélectrolyse en milieu aqueux basique (2 F), la deuxième vague subsiste et son courant limite est pratiquement identique à celui trouvé pour la cétone insaturée. Nous avons vérifié qu'il ne se modifiait absolument pas au cours du temps (au moins 24 h) excluant de ce fait la possibilité de cétolisation lente d'un énol formé à l'électrode au cours de l'électrolyse.

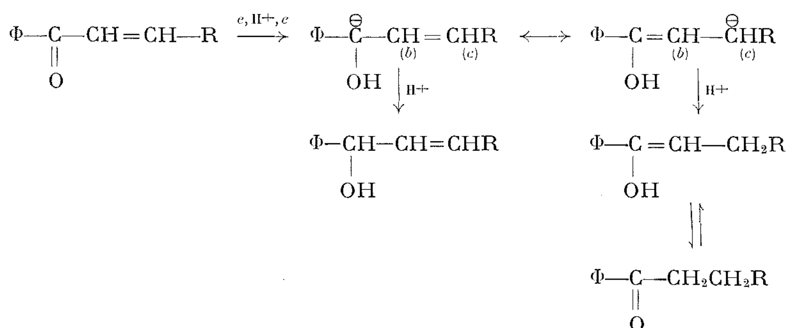
Les macroélectrolyses réalisées sur la cétone méthylée, quand elles sont faites à fortes concentrations en dépolarisant ($> 5.10^{-3}$) permettent

TABLEAU

pH	Vague		Cétone R = H	Cétone R = Me	Cétone R = *t*-Bu
4,00	1re	i (μA)	2,76	2,55	2,12
		$-E_{1/2}$ (V)	0,845	0,945	0,92
	2e	i (μA)	2,75	2,85	2,40
		$-E_{1/2}$ (V)	1,145	1,345	1,375
6,50	1re	i (μA)	2,44	2,56	2,00
		$-E_{1/2}$ (V)	1,00	1,11	1,085
	2e	i (μA)	2,76	2,70	1,95
		$-E_{1/2}$ (V)	1,185	1,355	1,37
	3e	i (μA)	3,04	1,01	1,02
		$-E_{1/2}$ (V)	1,56	1,62	1,64
9,10	1re	i (μA)	4,75	5,03	4,04
		$-E_{1/2}$ (V)	1,19	1,325	1,345
	2e	i (μA)	3,90	1,75	1,56
		$-E_{1/2}$ (V)	1,62	1,63	1,665

d'obtenir des quantités importantes de dimères [ε (dicétone), F 78-79°C et une forme cétolique cyclisée, F 69-71°C], sans doute du fait de l'importance prise par la dimérisation anionique à l'électrode. On tente de limiter cet effet en diminuant, au maximum, la concentration et en se plaçant à un pH aussi peu basique que possible ($7,5 < pH < 9,5$ dans le DMF 30 %), afin d'augmenter la vitesse de protonation des anions. Dans ces conditions, la cétone saturée est isolée et l'alcool insaturé moins stable est identifié sans problème par comparaison à un échantillon authentique. Néanmoins 90 % environ des produits obtenus sont des produits de dimérisation, pour 10 % du mélange alcool éthylénique-cétone saturée; lesquels sont présents lors des électrolyses effectuées, dans le rapport 1/3 environ.

Le mécanisme que nous proposerons à l'électrode à gouttes et à faible concentration en dépolarisant, fera donc intervenir deux possibilités de protonation des deux anions mésomères :



L'effet inductif du groupement R sur le caractère nucléophile du carbone (*c*) nous paraît être en rapport avec l'importance relative de la formation de cétone à l'électrode.

CONCLUSION. — Il apparaît que seule la formation d'un alcool éthylénique non électroactif permet d'expliquer que la réduction des cétones éthyléniques vinyliques substituées ne s'effectue pas en deux stades biélectroniques dans des milieux de faible acidité. Cet aspect de la non sélectivité de la saturation électrochimique de la double liaison éthylénique paraît en accord avec le travail consacré à la réduction de l'aldéhyde crotonique publié très récemment par Barnes et Zuman ([6]).

Une étude est poursuivie actuellement sur des dérivés du même type avec des substituants de chaîne beaucoup plus complexes.

(*) Séance du 24 janvier 1972.

(1) P. ZUMAN et J. MICHL, *Nature*, 192, 1961, p. 655.
(2) A. RYVOLOVA-KEJHAROVA et P. ZUMAN, *J. Electroanalyt. Chem.*, 21, 1969, p. 197.
(3) P. MARTINET, J. SIMONET et P. MORENAS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 814.
(4) J. SIMONET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1533.
(5) A. ALBISSON et J. SIMONET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 4213.
(6) D. BARNES et P. ZUMAN, *J. Chem. Soc.*, (B), 1971, p. 118.

*Laboratoire d'Électrochimie
et Synthèse organiques,
U. E. R. Sciences exactes
et naturelles,
71, boulevard Côte-Blatin,
63-Clermont-Ferrand,
Puy-de-Dôme.*

PHYSICOCHIMIE DES SURFACES. — *Adsorption en solution aqueuse des ions cadmium sur les faces* (100) *et* (111) *des cristaux de* NaCl. Note (*)

de MM. ROLAND BOISTELLE, MICHEL MATHIEU et BLAISE SIMON, présentée par M. Jean Wyart.

L'adsorption de l'ion Cd^{2+} en solution aqueuse, que ce soit sur les faces (100) ou (111) de NaCl, se fait après saturation immédiate de sites de haute énergie, sur des sites de moyenne et basse énergie, chacune selon une loi de Langmuir. Les chaleurs d'adsorption dans ces deux derniers sites sont de l'ordre de — 8 000 et — 6 200 cal/mole.

Nous avons mesuré en solution l'adsorption de l'ion Cd^{2+} sur le cube et l'octaèdre de NaCl à 7°, 25°, 40°, par une méthode de radiotraceurs.

1. MÉTHODE DE MESURE. — Dans une solution saturée en NaCl, et de teneur en Cd^{2+} donnée, marquée par l'isotope Cd^{115m}, on immerge 4 g

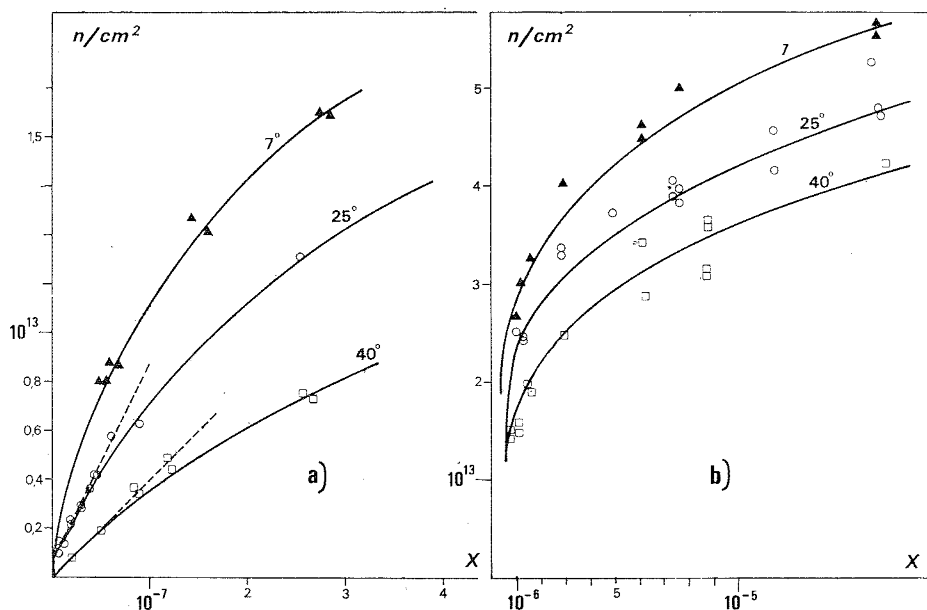


Fig. 1 (*a* et *b*). — En traits pleins : isothermes théoriques (somme de deux Langmuir) pour le cube. En pointillés : parties linéaires expérimentales.

de cristaux de NaCl présentant un seul faciès et de surface spécifique connue. Ces cristaux ont des dimensions d'arête comprises entre 4 et 12 μm et leur surface spécifique mesurée par la méthode B. E. T. est de l'ordre de 2 500 cm²/g. Lorsque l'équilibre entre Cd^{2+} adsorbé et Cd^{2+} résiduel de la solution est atteint, on mesure la radioactivité de la solution appauvrie en cadmium par l'adsorption. Cette méthode nous permet de tracer des

isothermes d'adsorption pour des fractions molaires X en cadmium de 3.10^{-9} à $1,5.10^{-4}$ (concentrations de 2.10^{-7} à 1.10^{-2} mole/l).

2. Résultats expérimentaux. — Sur les figures 1 (*a* et *b*) et 2 (*a* et *b*), nous avons représenté le nombre d'ions Cd adsorbés par centimètre carré sur les faces (100) et (111) des cristaux de NaCl en fonction de la fraction molaire X de cadmium dans la solution à l'équilibre. A faible X les points expérimentaux se placent sur des droites qui souvent ne passent pas par l'origine (en pointillés sur les figures 1 *a* et 2 *a*). Nous pensons

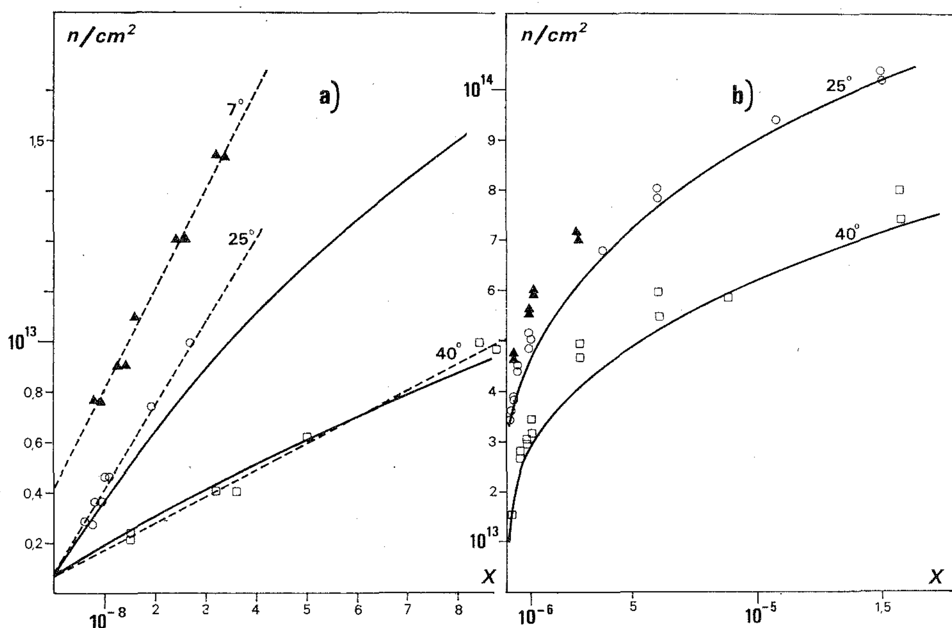


Fig. 2 (*a* et *b*). — En traits pleins : isothermes théoriques (somme de deux Langmuir) pour l'octaèdre. En pointillés : parties linéaires expérimentales.

que cette ordonnée à l'origine (n_0) représente une adsorption du cadmium dans des sites de haute énergie et que la saturation de ces sites est atteinte pour des valeurs de X plus faibles que celles que nous avons mesurées. Nous raisonnerons donc maintenant sur les courbes isothermes expérimentales ramenées à l'origine par soustraction de n_0.

3. Dépouillement des résultats. — Les isothermes que nous avons obtenues ne répondent pas à une loi unique de Langmuir ou de Freundlich. On peut avec une bonne approximation les représenter par une loi de Frumkin Fowler, mais il existe une certaine discordance entre isothermes théoriques et expérimentales aux faibles valeurs de X. Le plus simple est alors de faire l'hypothèse que chaque isotherme est la somme de deux isothermes de Langmuir, se rapportant, la première à des sites 1 de

moyenne énergie, la seconde à des sites 2 de faible énergie. Les équations de ces isothermes sont

$$n_1 = \frac{n_{s1}\, k_1\, X}{1 + k_1\, X}, \qquad n_2 = \frac{n_{s2}\, k_2\, X}{1 + k_2\, X},$$

$n_{(1,2)}$, nombre de sites occupés par centimètre carré;
$n_{s(1,2)}$, nombre de sites à saturation par centimètre carré;
$k_{(1,2)}$, exp $- \Delta G_{(1,2)}/RT$;
$\Delta G_{(1,2)}$, enthalpie libre d'adsorption : $\Delta H_{(1,2)} - T\, \Delta S_{(1,2)}$.

Les indices 1 et 2 se rapportent au 1er et au 2e type de sites.

La seconde hypothèse est que le site 1 est saturé bien avant le site 2. Avec ces hypothèses le dépouillement des isothermes expérimentales se fait en deux temps :

a. On ne considère que les valeurs expérimentales pour $X > 10^{-6}$ (cube) et $X > 6.10^{-7}$ (octaèdre) pour lesquelles on suppose le site 1 saturé. On leur retranche une quantité n_{s1} telle que les quantités $(n - n_{s1})^{-1}$ portées en fonction de X^{-1} s'alignent sur une droite (test de l'isotherme de Langmuir). La droite obtenue a pour pente $(k_2\, n_{s2})^{-1}$ et pour ordonnée à l'origine n_{s2}^{-1}.

b. A faible X, la pente de la droite expérimentale est la somme des pentes des deux isothermes. On obtient donc $k_1\, n_{s1}$ par différence des pentes de la droite expérimentale et de l'isotherme du site 2, ce qui nous permet alors de calculer k_1.

Sur le tableau suivant nous avons groupé toutes les quantités que nous avons déterminées :

TABLEAU

Faciès	Cube			Octaèdre		
t (°C)	7	25	40	7	25	40
				Sites de moyenne énergie		
n_{s1} (cm^{-2})	2,76.10^{13}	2,76.10^{13}	2,80.10^{13}		4,49.10^{13}	3,42.10^{13}
ΔG_1 (cal.mol^{-1})	—8 730	—8 860	—8 830		—9 450	—9 450
ΔH_1 (cal.mol^{-1})		—7 850 ± 500			—8 950 ± 1000	
ΔS_1 (cal.mol^{-1}.d^{-1})		3 ± 2			1,6 ± 2	
				Sites de faible énergie		
n_{s2} (cm^{-2})	5,63.10^{13}	5,68.10^{13}	5,83.10^{13}		13,07.10^{13}	10,38.10^{13}
ΔG_2 (cal.mol^{-1})	—6 180	—6 250	—6 220		—6 480	—6 580
ΔH_2 (cal.mol^{-1})		—5 700 ± 500			—4 800 ± 1000	
ΔS_2 (cal.mol^{-1}.d^{-1})		1,5 ± 2			5,6 ± 3	
				Sites de haute énergie		
n_0 (cm^{-2})	0,1.10^{13}	0,06.10^{13}	0	0,41.10^{13}	0,07.10^{13}	0,09.10^{13}

Les isothermes totales calculées à l'aide des valeurs de n_s et ΔG du tableau sont représentées sur les figures 1 et 2 en traits pleins.

Nous n'avons pu le faire pour l'octaèdre à 7°, d'abord parce que, dans ce cas, nos valeurs expérimentales sont trop éloignées de la saturation, ce qui nous empêche d'appliquer notre méthode de dépouillement. En second lieu, à faible concentration en cadmium, l'isotherme 7° ne se déduit pas des isothermes 25° et 40°. Cela explique que pour l'octaèdre, les valeurs de ΔH et ΔS, qui ont été calculées avec seulement deux isothermes, sont moins précises que pour le cube.

4. Conclusion. — En solution aqueuse, il y a bien une adsorption positive du cadmium sur les formes $\{100\}$ et $\{111\}$ des cristaux de NaCl. Nous avons pu interpréter nos résultats expérimentaux en admettant qu'en plus de la saturation immédiate de sites de haute énergie, il y a deux adsorptions simultanées, selon des lois de Langmuir, sur des sites de moyenne et faible énergie.

Les chaleurs d'adsorption dans ces sites sont du même ordre de grandeur pour le cube et l'octaèdre, ce qui signifie que ces formes cristallines sont constituées de sites qui sont identiques du point de vue topographique. Notons cependant que les chaleurs trouvées, qui sont assez faibles, ne sont pas strictement les chaleurs d'adsorption du cadmium sur NaCl, mais la somme algébrique de chaleurs correspondant à la désorption de l'eau des surfaces, à la déshydratation des ions, etc.

Enfin, les surfaces sont très inhomogènes comme l'indique le rapport n_{s2}/n_{s1}.

D'autre part, nous avons mis en évidence, à des concentrations en cadmium plus élevées que celles que nous avons étudiées ici, des épitaxies du sel mixte $CdCl_2$, 2 NaCl, 3 H_2O, sur les faces (100), (111) et (110) de NaCl. Ces résultats seront publiés dans un autre article, où nous montrerons qu'on peut relier la structure des plans d'accolement au nombre de sites à saturation que nous avons trouvé ici.

(*) Séance du 20 décembre 1971.

Laboratoire des
Mécanismes de la Croissance cristalline,
associé au C. N. R. S. n° 66,
Faculté des Sciences,
Saint-Jérôme,
13-*Marseille*, 13e,
Bouchcs-du-Rhône.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence des éléments d'addition sur la corrosion sous tension et les structures d'écrouissage des aciers inoxydables.* Note (*) de Mme **Danièle Colin**, MM. **Manuel da Cunha Belo** et **Jean Montuelle**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans une Note précédente (1), nous avons montré que des aciers inoxydables à 18 % de chrome et 14 % de nickel, préparés par fusion au four à plasma de métaux de très haute pureté (2), étaient parfaitement insensibles à la corrosion fissurante dans le chlorure de magnésium bouillant.

A partir de ces alliages de haute pureté, nous avons étudié, de façon systématique, le rôle d'un certain nombre d'éléments d'addition à la fois sur la résistance à la corrosion sous tension et sur l'arrangement des dislocations créées par un écrouissage; le but de cette étude était, d'une part, de mettre en évidence les impuretés responsables du mécanisme de corrosion sous tension et, d'autre part, d'examiner les éventuelles relations entre la susceptibilité à la corrosion sous tension et le type d'arrangement des dislocations dans l'état écroui qui peut être, dans certains cas, le reflet de la valeur de l'énergie de défaut d'empilement de l'alliage.

Le carbone, ajouté seul aux aciers très purs, est sans influence sur la corrosion sous contrainte, ce qui confirme les résultats d'autres chercheurs [(3), (4)]. De même, l'azote, pourtant généralement considéré comme néfaste [(3), (5)], ne provoque pas l'apparition de la fissuration des aciers inoxydables (même jusqu'à des teneurs de 0,1 %). Les additions simultanées de carbone et d'azote (0,1 % N_2 et 0,05 % C) sont, elles aussi, sans conséquence. Le phosphore seul ajouté dans les alliages très purs à une concentration assez élevée (0,1 %) les rend légèrement sensibles à la fissuration sous contrainte, mais la présence simultanée d'azote et de phosphore n'accroît pas cette sensibilité.

Dans le domaine des impuretés métalliques, nous avons envisagé notamment le rôle du manganèse, toujours présent à des teneurs de l'ordre de 1 % dans les aciers industriels. Ajouté seul à des aciers très purs, le manganèse ne modifie pas leur comportement; cependant, l'addition simultanée de manganèse et d'azote rend les alliages sensibles à la corrosion sous tension. On observe, dans ces conditions, le rôle néfaste attribué généralement à l'azote seul.

On sait que le platine modifie sensiblement le comportement électrochimique des aciers inoxydables et réduit considérablement leur résistance à la corrosion sous tension [(6), (7)]. Ajouté aux aciers industriels ou aux aciers très purs renfermant 10 à 12 % de nickel, le platine confère à ces

alliages une extrême sensibilité à la fissuration transgranulaire; la fissuration devient intergranulaire dans les aciers de haute pureté plus riches en nickel (14 % et plus).

L'arrangement des dislocations créées par un écrouissage obtenu par un allongement de 10 à 15 % a été observé en microscopie électronique en transmission. Ces aciers très purs du type 18/14 présentent une répartition des dislocations du type cellulaire (*fig.* 1) différente de celle des aciers industriels correspondants (*fig.* 5). Ce résultat semble donc confirmer la règle suivant laquelle un arrangement cellulaire est caractéristique d'un alliage résistant à la corrosion sous tension ([8]). L'introduction de carbone dans l'acier pur n'entraîne pas de modification sensible de la structure cellulaire alors que l'addition d'azote (*fig.* 2) ou du couple manganèse-azote (*fig.* 3) provoque l'apparition d'une configuration coplanaire des dislocations; cependant, seuls les alliages renfermant simultanément le manganèse et l'azote sont sensibles à la corrosion sous tension. Le phosphore, comme le carbone, ne modifie pas l'arrangement cellulaire, bien qu'il induise une certaine sensibilité à la fissuration sous contrainte; il en est de même pour le couple Mn-Mo qui sensibilise fortement l'acier (*fig.* 4). L'addition de platine non seulement conserve l'arrangement cellulaire des aciers de haute pureté mais encore fait passer les aciers d'origine industrielle d'une configuration planaire à une configuration cellulaire (*fig.* 5 et 6); cette augmentation de l'énergie de défaut d'empilement correspond cependant à une très nette aggravation de la susceptibilité à la corrosion sous tension.

En définitive, il n'y a pas de relation systématique entre la susceptibilité des aciers inoxydables à la corrosion sous tension dans le chlorure de magnésium et la répartition des dislocations dans l'état écroui; il en résulte qu'il est impossible d'utiliser un critère purement métallographique dans le but de classer les aciers inoxydables selon leur aptitude à la corro-

Explication de la Planche

Micrographies électroniques sur feuilles minces d'aciers déformés de 12 à 13 % par traction.

(1) Aciers de haute pureté de composition 18 % Cr-14 % Ni :

Fig. 1. : Sans éléments d'addition (acier de haute pureté).

Fig. 2 : Avec 0, 1 % d'azote.

Fig. 3 : Avec 0,09 % d'azote et 2 % de manganèse.

Fig. 4 : Avec 1 % de molybdène et 2 % de manganèse.

(2) Aciers de pureté industrielle :

Fig. 5 : Alliage de composition 18 % Cr-12 %Ni.

Fig. 6 : Alliage de composition 18 % Cr-12 % Ni-3 % Pt.

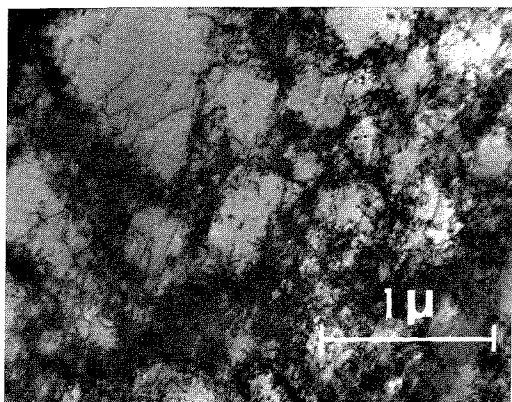


Fig. 1

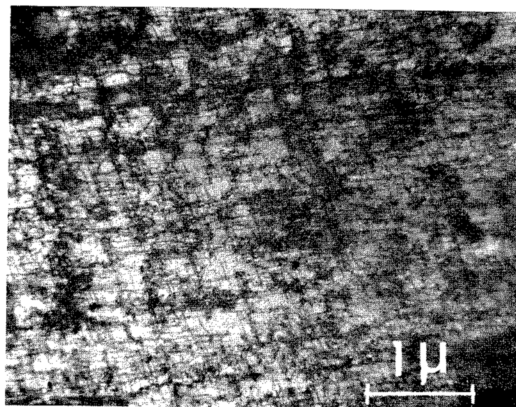


Fig. 2

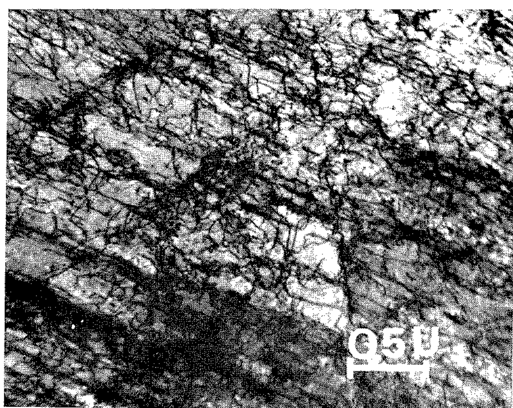


Fig. 3

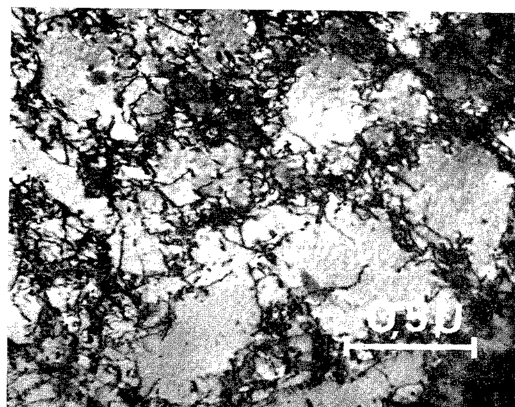


Fig. 4

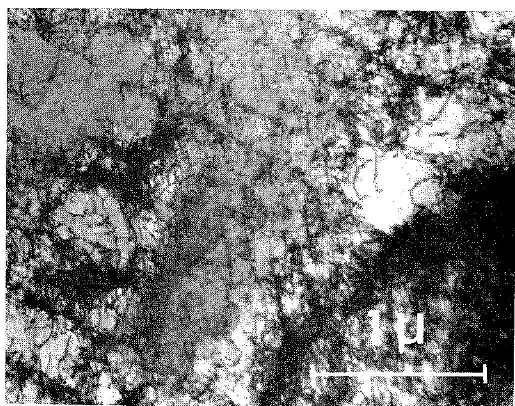


Fig. 5

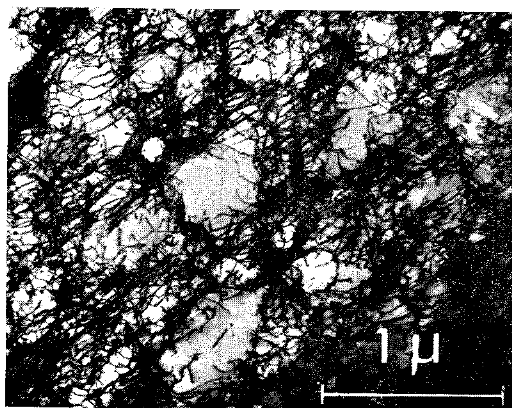


Fig. 6

sion sous tension. Nous montrons, d'autre part, que l'azote ne devient dangereux que dans la mesure où il est associé à d'autres impuretés, notamment le manganèse et le molybdène. Il faut remarquer que ces deux éléments sont précisément ceux dont la concentration relative peut être plus élevée dans les couches de passivation que dans l'alliage de base. Cette observation conduit à penser que les modifications essentielles conduisant à la corrosion sous tension des aciers inoxydables se produisent sans doute au niveau du film d'oxyde créé à leur surface au cours de l'essai de corrosion sous tension [7].

(*) Séance du 17 janvier 1972.

(1) M. Da Cunha Belo, J. Montuelle et G. Chaudron, *Comptes rendus*, série C, 272, 1971, p. 1098.

(2) J. C. Durand, B. Rondot et J. Montuelle, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 68, 1971, p. 639.

(3) H. H. Uhlig et R. A. White, *Trans. A. S. M.*, 52, 1960, p. 830.

(4) A. M. Loginow et F. F. Bates, *Corrosion* (N. A. C. E.), 25, 1969, p. 15.

(5) F. S. Lang, *Corrosion* (N. A. C. E.), 18, 1962, p. 378 *t*.

(6) D. Van Rooyen, *First International Congress on Metallic Corrosion*, Butterworths, Londres, 1962, p. 319.

(7) J. Montuelle, M. Cunha Belo, Ph. Berge et D. Colin, Rapport Euratom 4000 f, mai 1969 (Contrat Euratom n° 059-65-1 TEEF).

(8) P. R. Swann, *Corrosion* (N. A. C. E.), 19, 1963, p. 102 *t*.

Centre d'Études
de Chimie métallurgique
du C. N. R. S.,
15, rue Georges-Urbain,
94-Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.

PHYSIQUE DES MÉTAUX. — *Pic de frottement intérieur dans une martensite récemment trempée obtenue à partir d'un alliage fer-nickel-carbone.* Note (*) de

M. **Élie Conophagos**, Mme **Ludmila Hyspeckà**, MM. **Jacques Plusquellec**, **Pierre Azou** et **Paul Bastien**, Membre de l'Académie.

L'étude d'un pic de frottement intérieur apparaissant dans une martensite récemment trempée nous a permis de proposer une hypothèse selon laquelle celui-ci serait dû à la formation d'atmosphères de carbone de Snoeck autour de dislocations initialement mobiles. Pour une vitesse de montée en température constante, la hauteur de ce pic dépend de la densité des dislocations mobiles et de la concentration du carbone mobile. Un vieillissement ou un changement de la concentration du carbone en solution modifie ce pic.

Nous avons montré [1] que la martensite récemment trempée obtenue à partir d'un alliage Fe-Ni-C refroidi à 77 K présentait au cours d'une montée en température un pic II (110 Hz, 223 K) de frottement intérieur précédé d'un épaulement I, ce phénomène apparaissant irréversiblement. Nous avons attribué la présence du pic II à une interaction des atomes du carbone et des dislocations mobiles, car il ne se manifeste que dans la martensite récemment trempée en présence du carbone.

Afin de déterminer la nature et, si possible, le mécanisme de cette interaction, nous avons procédé à une étude plus systématique de ce pic.

1. Technique expérimentale. — Nous avons utilisé le même alliage Fe-Ni-C (24,5 % Ni, 0,43 % C) que dans la Note précédente [1]. Il présente à 300 K, après un traitement thermique consistant en un maintien (2 h, 1320 K) suivi d'un refroidissement dans l'eau à 300 K, une structure austénitique dont la température M_s est de 223 K. Après trempe de celle-ci (77 K, 30 mn), on constate que la structure est formée d'environ 95 % de martensite lenticulaire et de 5 % d'austénite résiduelle.

Certaines éprouvettes de structure austénitique ont subi un chauffage ultérieur sous vide (873 K) pendant différentes durées de maintien (3, 5 ou 20 h), ce traitement provoquant une légère augmentation corrélative de la température M_s. D'autres, après un chauffage sous vide (873 K, 3 h) ont été chargées cathodiquement en hydrogène dans un milieu acide (293 K, 24 h, 1 m A . cm^{-2}) conduisant à une teneur en hydrogène de 2.10^{-6}.

L'appareillage utilisé pour la mesure du frottement intérieur [2] permet d'enregistrer Q^{-1} (oscillations libres de flexion) entre 77 et 400 K; la vitesse de refroidissement en cours de mesure est de 1,3 K . mn^{-1}, celle de chauffage 0,8 K . mn^{-1}.

2. Résultats expérimentaux. — La figure 1 représente les variations du frottement intérieur Q^{-1} en fonction de la température pour différents états d'une martensite obtenue à partir d'une structure austénique ayant subi un maintien sous vide (873 K, 3 h). Une teneur en austénite résiduelle d'environ 5 % est toujours présente. La courbe *a* est relative à une structure initiale martensitique récemment trempée (77 K, 30 mn); le pic II (110 Hz, 223 K), précédé d'un épaulement I, est bien prononcé.

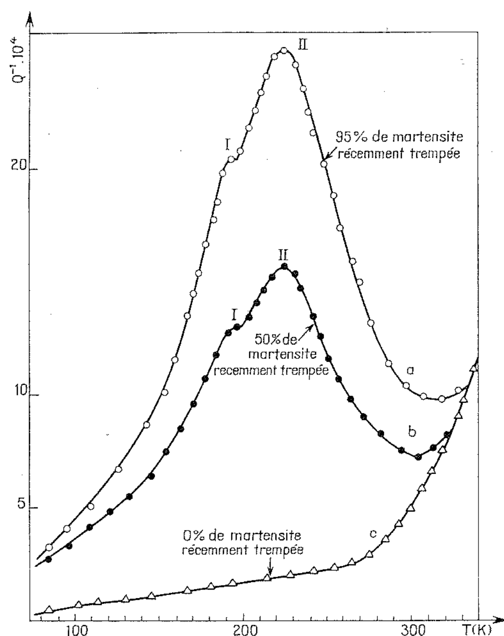


Fig. 1. — Variations de Q^{-1} en fonction de T pour différents pourcentages de martensite récemment trempée.

La courbe *b* correspond à une martensite dont 45 % est vieillie et 50 % récemment trempée. Cette structure a été obtenue en trempant une première fois l'éprouvette (203 K, 30 mn), ce qui donne 45 % de martensite, en la réchauffant à 293 K (24 h) pour provoquer le vieillissement, puis une deuxième fois à 77 K (30 mn) pour obtenir 50 % de martensite récemment trempée. L'allure des courbes *a* et *b* est identique, les pics II apparaissant dans les mêmes conditions (223 K, 110 Hz); seules leurs hauteurs sont différentes.

La courbe *c* représente les variations de Q^{-1} relatives à une martensite vieillie (293 K, 24 h). Dans ce cas, aucun pic ni épaulement n'apparaissent. D'après ces courbes, les phénomènes irréversibles qui se produisent dans la martensite récemment trempée semblent être responsables de l'apparition du pic II, sa hauteur étant fonction du taux de martensite récemment trempée.

La figure 2 confirme cette hypothèse. Sur celle-ci, nous avons reporté la courbe *a* de la figure 1 en indiquant des points A, B, C et D qui correspondent à des arrêts de la montée linéaire en température (0,8 K.mn^{-1}). En effet, la mesure de Q^{-1} s'est effectuée au cours des cycles de températures suivants : après trempe (77 K, 30 mn), les échantillons sont soumis à une montée en température à la vitesse de 0,8 K.mn^{-1} jusqu'aux températures A (135 K), B (198 K) ou C (245 K) à partir desquelles un refroidissement

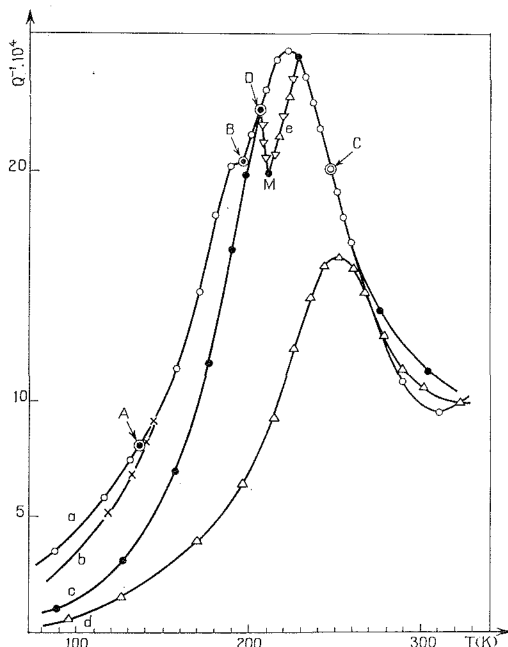


Fig. 2. — Variations de Q^{-1} en fonction de T pour un échantillon :
(*a*) réchauffé à une vitesse de 0,8 K.mn^{-1} à partir de 77 K;
(*b*) après arrêt au point A;
(*c*) après arrêt au point B;
(*d*) après arrêt au point C;
(*e*) après changement de la vitesse de montée en température au point D.

brusque (77 K) est provoqué, puis les mesures de Q^{-1} sont à nouveau reprises (entre 77 et 300 K). Elles sont représentées sur les courbes *b*, *c* et *d* correspondant à des arrêts respectifs aux points A, B et C. On constate que pour les arrêts aux points A et B, le pic II réapparaît sans modification (223 K, 110 Hz). Par contre, si la température d'arrêt est supérieure à celle du pic II (point C), il apparaît au voisinage de cette température (247 K) un pic dont la hauteur est plus basse.

Par ailleurs, un changement de la vitesse de chauffage (0,20 K.mn^{-1}) à partir du point D (208 K) jusqu'au point M (212 K) provoque également un faible déplacement du pic vers une température plus élevée et une

diminution de sa hauteur (courbe *e*). Ces résultats confirment que les phénomènes irréversibles qui se produisent dans la martensite récemment trempée dépendent non seulement de la température mais encore du temps ([3]).

Les courbes *a*, *b*, *c*, *d* de la figure 3 représentent respectivement les variations de Q^{-1}, relatives à des échantillons au cours d'un chauffage (0,8 K.mn^{-1}) à partir d'un maintien (77 K, 30 mn), ceux-ci ayant été

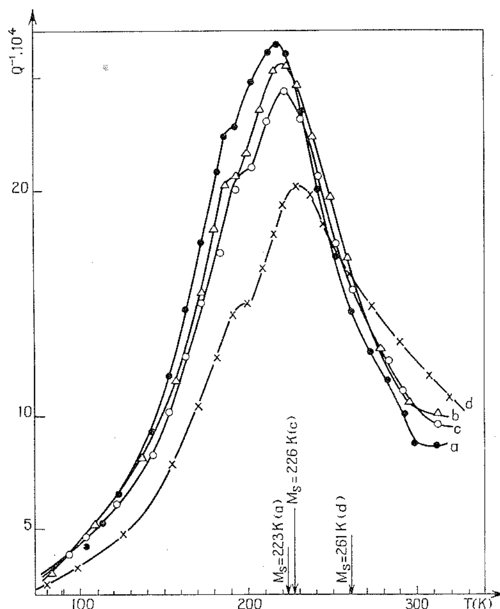


Fig. 3. — Variations de Q^{-1} en fonction de T pour des échantillons ayant subi différents maintiens à 873 K (*a* : 0 h; *b* : 3 h; *c* : 5 h; *d* : 20 h).

précédemment maintenus à 873 K pendant des laps de temps égaux à 0, 3, 5 et 20 h. Sur cette figure, nous avons également reporté les températures M_s de ces échantillons. L'augmentation de celles-ci en fonction de la durée de maintien à 873 K a probablement pour origine une diminution de la teneur du carbone en solution (par exemple, un échantillon maintenu 20 h à 873 K sous vide ne contient plus que 0,38 % C et, par micrographie, nous avons constaté une martensite plus fine et l'apparition de précipités). La figure 3 montre qu'il existe une certaine corrélation entre la température M_s et celles correspondant au pic II.

La figure 4 est relative à deux échantillons ayant subi un maintien (873 K, 3 h), l'un (courbe *a*) ayant été trempé (77 K, 30 mn), l'autre (courbe *b*) chargé en hydrogène à 300 K avant trempe. On constate qu'en

présence d'hydrogène, la hauteur du pic II diminue tandis que la largeur de l'épaulement I augmente. Celui-ci doit être dû à la présence de l'hydrogène.

3. INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS. — D'après les résultats précédents [1] et ceux cités dans cette Note, le pic II qui apparaît au cours du chauffage d'une martensite récemment trempée est provoqué par une interaction entre les dislocations mobiles et les interstitiels. Après

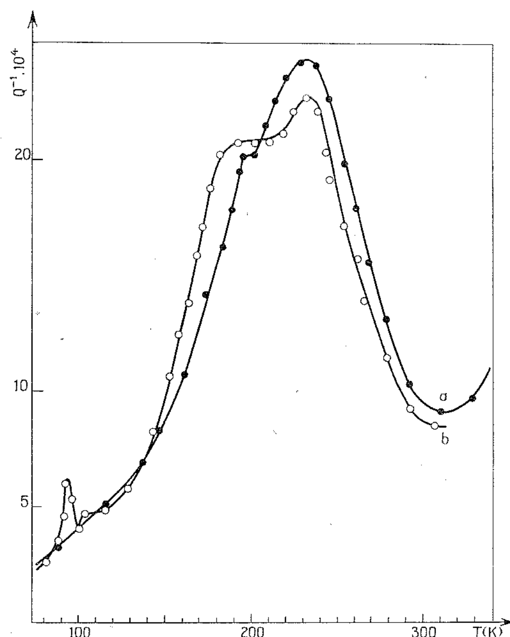


Fig. 4. — Variations de Q^{-1} en fonction de T pour un échantillon : (*a*) trempé; (*b*) chargé en hydrogène avant trempe.

trempe, une densité totale de dislocations de l'ordre de 10^{12} cm^{-2} existe dans la martensite [6]. Dans la martensite récemment trempée, une partie importante des dislocations sont mobiles [4] et se déplacent sous l'action de contraintes résiduelles et hétérogènes dues à la transformation martensitique. Schoeck et Seeger [3] ont montré qu'un déplacement des dislocations pouvait provoquer, dans un certain domaine de vitesses, des sauts collectifs d'atomes de carbone qui conduisent à la formation d'atmosphères du type Snoeck. Cette théorie, utilisée surtout pour expliquer certains phénomènes à l'intérieur de la ferrite a été dernièrement étendue par Guiu [4] et par Roberts et Owen [5] à ceux qui se produisent dans la martensite récemment trempée.

Nous utiliserons également cette théorie pour expliquer nos résultats en proposant l'hypothèse suivante : le pic II (223 K, 110 Hz) de frottement

intérieur observé dans une martensite récemment trempée et contenant du carbone serait dû à la formation d'atmosphères de carbone de Snoeck autour des dislocations mobiles initialement. La hauteur de ce pic serait proportionnelle à l'intensité des interactions dislocations mobiles-atomes de carbone mobiles, c'est-à-dire qu'elle dépendrait à la fois de la concentration des atomes de carbone en solution et de la densité des dislocations mobiles. Cette interaction dislocation-carbone peut provoquer une diminution de la mobilité des dislocations, car une part de l'énergie est dissipée au cours des sauts collectifs des atomes de carbone ([5]). Pour une vitesse déterminée de déplacement des dislocations, la durée du saut simple du carbone et le temps nécessaire à la formation des atmosphères de carbone de Snoeck diminuent si la température augmente ([6]). Dans une martensite récemment trempée, lorsque la température augmente, les atmosphères de Snoeck se forment de plus en plus rapidement entraînant une augmentation de Q^{-1} jusqu'à une température correspondant à celle du pic II. A cette température, la plupart des dislocations mobiles sont freinées et bloquées par les atmosphères de Snoeck et Q^{-1} diminue car la mobilité de la plupart des dislocations est réduite à cause des sauts. Cette hypothèse est confirmée par nos expériences. En effet, un vieillissement à 293 K fait disparaître le pic II (courbe *c* de la figure 1), un arrêt ou un changement de la vitesse de montée en température (points A, B, C, D de la figure 1), peut modifier ce pic dont la hauteur est fonction de la concentration en atomes de carbone interstitiels dans les parties parfaites du réseau.

(*) Séance du 10 janvier 1972.

(1) É. Conophagos, L. Hypseckà, J. Plusquellec, P. Azou et P. Bastien, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 35.

(2) É. Conophagos, J. Plusquellec, P. Azou et P. Bastien, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1322.

(3) K. Mazanec, M. Matyàs et L. Hyspecka, *Study of changes of internal damping and Young's modulus in hardened steels* (*Proc. II Conf. on Dimensioning and strength calculations*, Acad. Kiadó, Budapest, 1969, p. 559).

(4) F. Guiu, *Phil. Mag.*, 21, 1970, p. 365.

(5) G. Schoeck et A. Seeger, *Acta Met.*, 7, 1959, p. 469.

(6) W. S. Owen et M. J. Roberts, *Dynamic aging in iron-nickel-carbon martensite, Dislocations dynamics*, Battel Inst., 1968, p. 357.

Institut de Physique et Métallurgie,
École Centrale
des Arts et Manufactures,
92-*Châtenay-Malabry, Hauts-de-Seine*
et
Institut de Physique
des Usines V. Z. K. G.,
Ostrava, Tchécoslovaquie.

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Variations de frottement intérieur de fers de différentes origines en fonction d'un champ magnétique alternatif en phase avec la contrainte.* Note (*) de M. **Jacques Degauque**, présentée par M. Georges Chaudron.

On a relevé les variations de frottement interne de fers de différentes origines, en fonction de l'intensité d'un champ magnétique alternatif dont la fréquence est égale à celle des oscillations du pendule (0,7 Hz). Les pics obtenus et les variations de module sont affectés par la pureté globale. On donne une relation entre la position des pics et le champ coercitif des éprouvettes.

Divers auteurs [(1) à (4)] ont étudié, à basse fréquence, les variations du frottement interne du fer et principalement du nickel en fonction de l'intensité d'un champ magnétique alternatif de fréquence 50 Hz. Celui-ci exerce sur les domaines magnétiques une sollicitation dont la fréquence

Tableau

Eprouvettes	C	O	S	Si	P	Mn	Ni	Cu	⌀ des grains (μm)
A: Fer de fusion de zone	9	13	0,1	1,5	0,02	0,2	0,92	0,007	750
B: Fer electrolytique japonais									
analyse avant fusion sous H_2			35	100	40	100	240	7	380
″ aprés ″	13	43							
C: Eponge de fer refondu sous H_2	16	71	2	50	2	1	1	1,4	120
D: Fer ex.carbonyle refondu sous vide	52	48	15		10	100	330		60
E: Fer Holtzer									
analyse avant décarburation sous H_2			180	300	50	350	1000	400	60
″ aprés ″	16	80							

L'origine des fers utilisés est la suivante :

Fer de zone fondue : C. E. N. G.
Éponge de fer : École des Mines de Saint-Étienne.
Fer Ex-Carbonyle : I. R. S. I. D.

est relativement élevée par rapport à celle de la contrainte mécanique de torsion proche de 1 Hz. Misek [(1), (5)] en utilisant un champ magnétique alternatif de fréquence voisine de celle des oscillations de torsion à mis en évidence, sur le nickel, des variations d'amortissement beaucoup plus prononcées. Au cours d'expériences effectuées sur le fer, nous avons tout d'abord comparé le frottement interne obtenu d'une part dans des conditions d'accord de fréquence rigoureuses, d'autre part sous champ alternatif de fréquence 50 Hz. Puis, en utilisant l'accord de fréquence, nous avons relevé les variations de frottement interne pour des fers de différentes origines.

Le tableau donne l'analyse, réduite à quelques éléments exprimés en parties par million, des différents fers étudiés, et le diamètre de grains

des éprouvette utilisées. Les lingots des différents fers ont été transformés par laminage unidirectionnel de 95 % en bandes de 0,5 mm d'épaisseur. De ces bandes, on prélève des éprouvettes de dimensions : 80×10×0,5 mm qui sont scellées dans une ampoule de silice, sous vide secondaire; elles

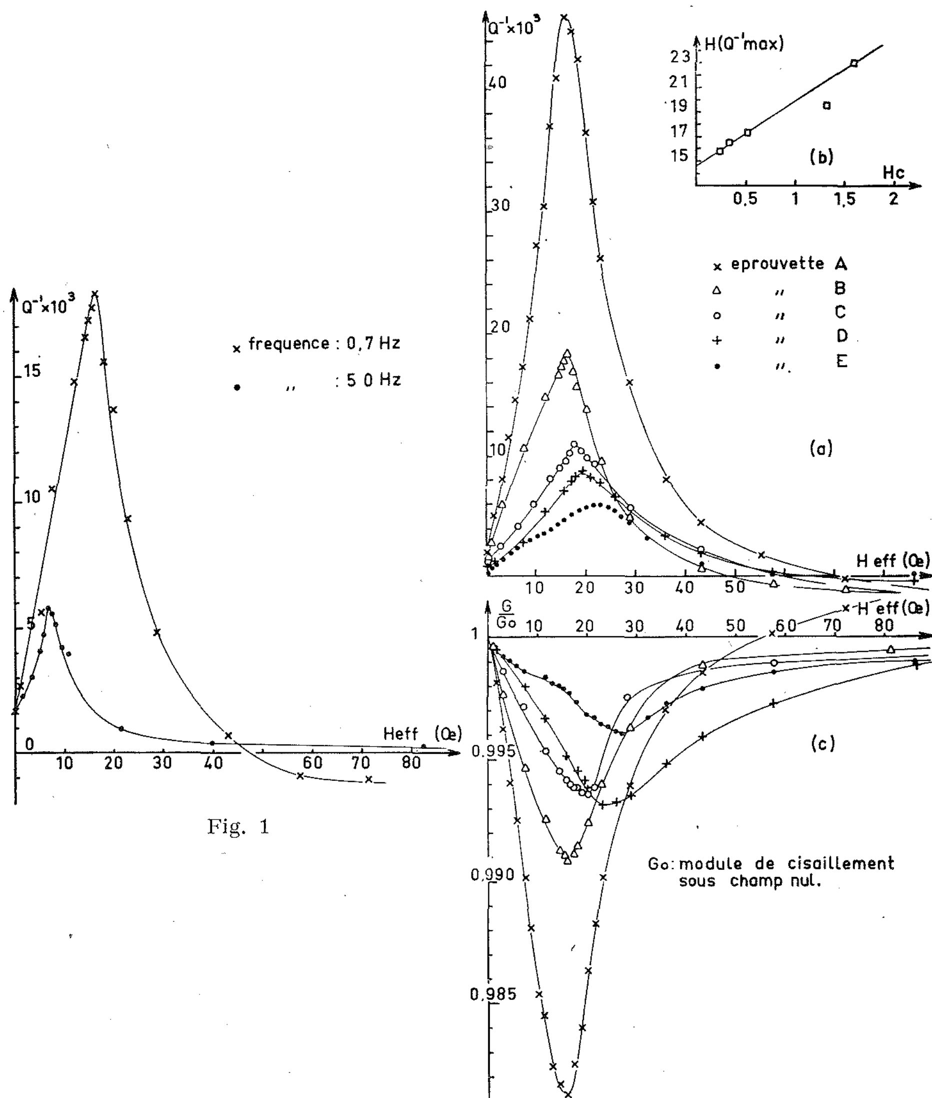


Fig. 1. — Variation du frottement intérieur en fonction d'un champ magnétique alternatif dans les conditions de résonance et pour une fréquence du champ égale à 50 Hz.

Fig. 2. — Variation dans les conditions de résonance, du frottement intérieur (*a*) et du module de cisaillement (*c*) en fonction du champ magnétique alternatif de fers de différentes origines. Variation de l'abscisse des pics en fonction du champ coercitif des éprouvettes (*b*).

subissent un recuit de 24 h à 720° et une trempe à l'eau glacée. Après détermination de la concentration en carbone, par frottement interne, les éprouvettes sont soumises à un recuit de précipitation sous vide à 150°C pendant un mois.

Les mesures d'amortissement sont effectuées à la température ambiante sur un pendule de torsion inversé pour éprouvettes rigides dont la fréquence des oscillations est égale à 0,7 Hz. Une bobine magnétique, alimentée par un courant régulé à niveau constant, permet de soumettre les éprouvettes à un champ magnétique alternatif longitudinal dont la fréquence est rigoureusement égale à celle des oscillations du pendule, avec un déphasage nul; l'intensité maximale de ce champ reste indépendante de la variation d'amplitude des oscillations de torsion des éprouvettes pendant la durée des mesures ([6]). Les éprouvettes sont désaimantées sous contrainte nulle après fixation sur le pendule, ainsi qu'avant chaque mesure : elles sont soumises à une contrainte maximale de cisaillement égale à 290 gr/mm².

La figure 1 donne les variations de frottement interne de l'éprouvette B en fonction de l'intensité efficace du champ magnétique respectivement pour une fréquence de 50 Hz, et pour la fréquence des oscillations mécanique On observe, dans les conditions de résonance, un pic beaucoup plus accusé, pour une valeur du champ plus élevée. Sur ce même pic, notons les fortes valeurs du champ, un « amortissement négatif » qui traduit un phénomène de transfert d'énergie entre le champ et le pendule. Cet effet avait été constaté sur des couches minces de nickel soumises à un champ magnétique alternatif de fréquence 50 Hz. [([1]), ([7]), ([8])].

Sur la figure 2 (*a*) sont portés les pics magnétoélastiques obtenus dans les conditions de résonance pour les différentes variétés de fer étudiées. On note la très forte intensité du pic pour le fer de fusion de zone. La comparaison entre les courbes montre que la hauteur des pics : Q^{-1}_{max}-Q^{-1}_{0} dépend de la pureté, deux facteurs agissant dans le même sens : la facilité du déplacement des parois de Bloch est plus grande, à surface de grain donnée, lorsque la pureté croît; la taille des grains augmente avec le degré de pureté favorisant ainsi la configuration des domaines magnétiques [([9]), ([10])]. On note la faible intensité du pic de l'éprouvette C comparée à celle de l'éprouvette B, malgré une pureté globale supérieure. Ce résultat peut s'interpréter par la teneur en oxygène relativement importante de l'éprouvette C et par une taille de grain plus faible.

L'abscisse des pics : $H(Q^{-1}_{max})$ se déplace vers les fortes valeurs du champ magnétique lorsque l'intensité des pics diminue. Des mesures magnétiques nous permettent de relier l'abscisse des pics aux valeurs du champ coercitif H_c des éprouvettes par la loi expérimentale (*fig.* 2 *b*) :

$$H(Q^{-1}_{max}) = 0,53\,H_c + 14,6\ \text{Oe}.$$

Les valeurs de H_c ne sont que relatives, les éprouvettes présentant un champ démagnétisant non négligeable. Nous avons pu également vérifier

que les éprouvettes, soumises au champ magnétique H (Q^{-1}_{max}) présentent toutes une induction située dans l'intervalle : 6 800-7 600 Gs.

Les variations du module de cisaillement (*fig.* 2 *c*) des éprouvettes, obtenues dans les conditions de résonance, présentent un minimum dont l'amplitude et la position sont également fonction de la pureté globale. Le minimum de module et le maximum du pic magnétoélastique des éprouvettes A et B correspondent pratiquement à la même valeur du champ magnétique. Pour les autres éprouvettes, l'écart entre les positions du pic et du minimum de module croît lorsque la pureté diminue.

La partie ascendante des pics magnétoélastiques est due aux déplacements des parois à 90° des domaines magnétiques, sous l'action simultanée de la contrainte mécanique et du champ magnétique; lorsque l'intensité du champ croît au-delà du maximum, la décroissance de frottement est d'abord causée par la diminution du nombre de domaines puis par l'orientation progressive des vecteurs aimantation parallèlement à l'axe des éprouvettes.

Les résultats obtenus montrent l'intérêt du tracé des pics magnétoélastiques à la résonance; la pureté globale affecte l'intensité, la position et la forme de ces pics, ainsi que les variations de module. Enfin, il est possible de rattacher la position des pics à certaines caractéristiques magnétiques des éprouvettes.

(*) Séance du 3 janvier 1971.

(1) K. Misek, *Czech. J. Phys.*, B, 10, 1960, p. 104.
(2) I. B. Kekalo et B. G. Livshits, *The Phys. Met. Metall.*, 13, 1962, p. 48.
(3) A. Van Neste, *Thèse Université, Laval*, Québec, 1963.
(4) G. Delarue, *Mem. scient. Rev. Metal*, 65, 1968, p. 151.
(5) K. Misek, *Czech. J. Phys.*, B, 14, 1964, p. 34.
(6) J. Degauque, G. Collette et J. Nandillon, *Met. Corrosion*, 45, 1970, p. 136.
(7) B. F. Rotheinstein et J. Hrianca, *Czech. J. Phys.*, B, 13, 1963, p. 318.
(8) C. Salceanu et C. Anghel, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 17.
(9) F. Dabosi, *Thèse*, Paris, 1962.
(10) B. Dubois, *Thèse*, Paris, 1966.

Laboratoire de Physique des Solides,
associé au C. N. R. S.,
Université Paul Sabatier,
et I. N. S. A. T.,
118, *route de Narbonne,*
31-*Toulouse,*
Haute-Garonne.

THERMODYNAMIQUE MÉTALLURGIQUE. — *Estimation du diagramme de phases du système* Nb-W. Note (*) de Mme **Colette Allibert** et M. **Jean Driole**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'application du modèle quasichimique aux propriétés thermodynamiques des solutions ternaires Ni-Nb-W et la connaissance des diagrammes de phases des systèmes Ni-Nb, Ni-W et Ni-Nb-W permettent l'estimation du diagramme d'équilibre du système Nb-W.

Le modèle quasichimique de Guggenheim (1) étendu aux solutions ternaires par F. Durand (2) permet l'évaluation de l'enthalpie de mélange à partir des données des trois binaires limitrophes. Nous appliquons la démarche inverse pour estimer les propriétés thermodynamiques et par

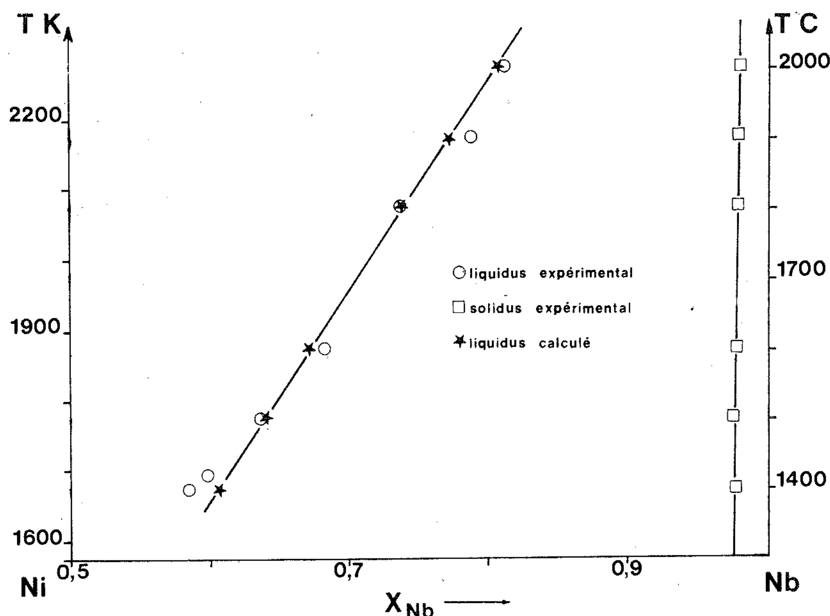


Fig. 1

suite le diagramme de phases du système Nb-W — dont nous savons qu'il est un fuseau (3) — à partir des données que nous possédons sur les systèmes Ni-Nb-W, Ni-Nb et Ni-W [(4), (5)].

Les hypothèses du calcul sont les suivantes :

— Les propriétés thermodynamiques des solutions liquides (Ni, Nb), (Ni, W), (Nb, W), (Ni, Nb, W) et solide ⟨ Nb, W ⟩ sont représentées par le modèle quasichimique.

— Les solutions solides ⟨ Ni, Nb ⟩ et ⟨ Ni, W ⟩ sont supposées idéales.

— La faible teneur en nickel de la solution solide ⟨ Nb, W, ε Ni ⟩ est négligée.

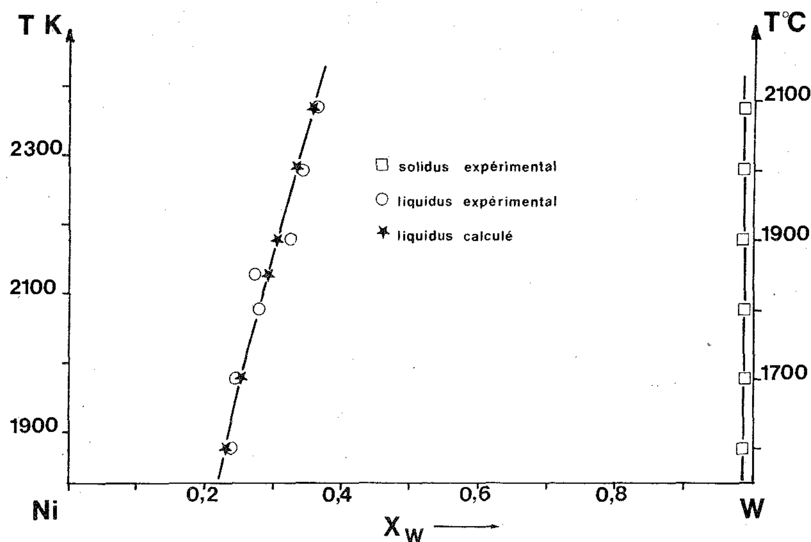


Fig. 2

Soient A le tungstène, B le niobium, C le nickel et m, n, p, q les nombres de paires BC, CA, AB dans le liquide et AB dans le solide. Les coefficients d'activité des trois éléments dans le liquide ternaire s'expriment suivant les formules établies par F. Durand :

(1) $$\ln \gamma_{((A))} = \frac{z}{2} \ln \frac{x_{((A))} - p - n}{x^2_{((A))}}.$$

Par permutation circulaire, on exprime

(2) $$\ln \gamma_{((B))}$$

et

(3) $$\ln \gamma_{((C))}.$$

Les valeurs moyennes des nombres de paires sont définies par le système

(4) $$(x_{((B))} - m - p)(x_{((C))} - n - m) - a^2 m^2 = 0,$$

(5) $$(x_{((C))} - n - m)(x_{((A))} - p - n) - b^2 n^2 = 0,$$

(6) $$(x_{((A))} - p - n)(x_{((B))} - m - p) - c^2 p^2 = 0,$$

(7) $$(x_{\langle\langle A \rangle\rangle} - q)(x_{\langle\langle B \rangle\rangle} - q) - c'^2 q^2 = 0,$$

$$a^2 = \exp \frac{2\mu}{z\,RT}, \qquad b^2 = \exp \frac{2\omega}{z\,RT}, \qquad c^2 = \exp \frac{2\lambda}{z\,RT}, \qquad c'^2 = \exp \frac{2\lambda'}{z\,RT}.$$

— Les nombres de coordination sont $z = 10$, $z' = 8$ (réseau cubique centré).

— μ et ω représentent les énergies d'échange des solutions liquides (Ni, Nb) et (Ni, W).

— λ et λ' sont les énergies d'échange relatives aux solutions (Nb, W) liquides et solides.

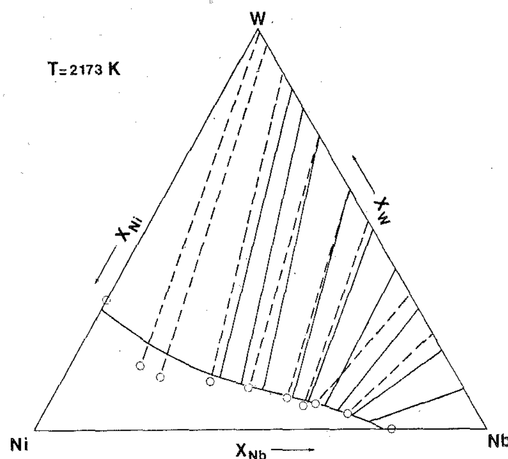


Fig. 3

○ liquidus expérimental; ------ conodes expérimentales; ——— liquidus et conodes calculés.

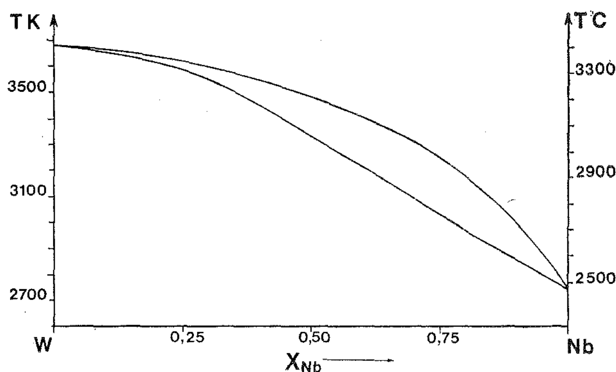


Fig. 4

L'équilibre entre le liquide ternaire (Ni-Nb-W) et le solide binaire ⟨ Nb-W ⟩ est traduit par

(8) $$\frac{z}{2}\ln\frac{x_{((A))} - p - n}{x^2_{((A))}} + \ln x_{((A))} = \frac{z'}{2}\ln\frac{x_{«A»} - q}{x^2_{«A»}} + \ln x_{«A»} - \frac{\Delta G_{f_A}}{RT},$$

(9) $$\frac{z}{2}\ln\frac{x_{((B))} - m - p}{x^2_{((B))}} + \ln x_{((B))} = \frac{z'}{2}\ln\frac{x_{«B»} - q}{x^2_{«B»}} + \ln x_{«B»} - \frac{\Delta G_{f_B}}{RT}.$$

Un traitement analogue appliqué aux systèmes binaires Ni-Nb et Ni-W ([6]) permet, à partir des diagrammes de phases, de calculer les énergies d'échange μ et ω. Pour le système Nb-Ni entre 1673 et 2 273 K, on trouve une valeur indépendante de la température : $\mu = -5\,700$ cal.mole^{-1}. Pour le système W-Ni entre 1873 et 2 353 K, l'énergie d'échange varie linéairement en fonction de la température :

$$\omega\ (\text{cal.mole}^{-1}) = -4\,374 + 3{,}67\ T.$$

Les liquidus des systèmes Ni-Nb et Ni-W, calculés à partir des valeurs moyennes de μ et ω, sont comparés avec les résultats expérimentaux sur les figures 1 et 2.

— A une température donnée, la résolution des équations (4) à (9) fournit, pour chaque couple de valeurs conjuguées, un groupe de solutions à partir desquelles λ et λ' peuvent être déduits. Les calculs effectués à partir des résultats expérimentaux des sections à 2 073 et 2 173 K aboutissent à des énergies d'échange relativement constantes dont la valeur moyenne est

$$\lambda = 7\,750 \text{ cal.mole}^{-1}, \qquad \lambda' = 4\,800 \text{ cal.mole}^{-1}.$$

La figure 3 compare les résultats expérimentaux à 2 173 K avec les résultats calculés à partir des dònnées $x_{«A»}$, $x_{«B»}$, μ, ω, λ et λ'; l'accord est satisfaisant, sauf dans les domaines du diagramme où la concentration de niobium ou de tungstène dans la solution solide atteint l'ordre de grandeur de celle du niobium.

Les valeurs λ et λ' précédemment calculées sont extrapolées à haute température; l'équilibre entre les phases Nb, W solide et liquide se traduit par

$$(10) \qquad (x_{((A))} - p)(1 - x_{((A))} - p) - c^2 p^2 = 0,$$

$$(11) \qquad \frac{z}{2} \ln \frac{x_{((A))} - p}{x^2_{((A))}} + \ln x_{((A))} = \frac{z'}{2} \ln \frac{x_{«A»} - q}{x^2_{«A»}} + \ln x_{«A»} - \frac{\Delta G_{f_A}}{RT},$$

$$(12) \qquad \frac{z}{2} \ln \frac{1 - x_{((A))} - p}{(1 - x_{((A))})^2} + \ln (1 - x_{((A))}) = \frac{z'}{2} \ln \frac{1 - x_{«A»} - q}{(1 - x_{«A»})^2} + \ln (1 - x_{«A»}) - \frac{\Delta G_{f_B}}{RT}.$$

La résolution des équations (7), (10), (11) et (12) par rapport à $x_{((A))}$ et $x_{«A»}$ pour les températures comprises entre le point de fusion du niobium et celui du tungstène, conduit à proposer pour le diagramme d'équilibre de phases du système Nb-W, l'allure représentée sur la figure 4.

(*) Séance du 17 janvier 1972.

(1) E. A. Guggenheim, *Mixtures*, Oxford, Clarendon Press, 1952.

(2) F. Durand, *Contribution à l'étude des interactions dans les alliages ternaires liquides*, (*Thèse*, 1962).

(3) M. Hansen et K. Anderko, *Constitution of binary alloys*, Mac Graw-Hill Book Company, 1958.

(4) A. Wicker, C. Allibert, J. Driole et E. Bonnier, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 273.

(5) C. Allibert, A. Wicker, J. Driole et E. Bonnier, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 716.

(6) C. Allibert, *Contribution à l'étude des équilibres de phases dans les systèmes de métaux réfractaires* (*Thèse*, Grenoble, 1971).

Laboratoire de Thermodynamique
et Physicochimie métallurgiques,
associé au C. N. R. S. (L. A. n° 29),
E. N. S. E. E. G.,
Domaine Universitaire,
38-Saint-Martin-d'Hères, Isère.

MÉTALLURGIE PHYSIQUE. — *Étude par autoradiographie à haut pouvoir de résolution du rôle de l'hydrogène dans le mécanisme de fissuration en eau salée d'un alliage de titane* (TA 6 V). Note (*) de MM. **Alain Vassel**, **Gilles Lapasset** et **Marc Aucouturier**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le mécanisme de fissuration des alliages de titane en eau salée à température ambiante est très controversé. La dissolution anodique du métal à fond de fissure ([1]) ou la fragilisation par l'hydrogène ([2]) sont le plus souvent proposées.

L'autoradiographie à haut pouvoir de résolution nous a permis d'apporter une contribution à une meilleure connaissance de ce mécanisme. Cette technique récente ([3]) permet de localiser les éléments radioactifs dans les métaux et de relier la répartition de l'hydrogène à la structure métallique à l'échelle de la microscopie électronique. Le pouvoir de résolution obtenu par cette méthode est environ de 2 000 Å.

L'étude a porté sur un alliage de titane contenant 6 % Al, 4 % V (TA 6 V) à l'état recuit. Les concepts de la mécanique des ruptures ont été appliqués. Les essais ont été effectués sur des éprouvettes de traction à entaille latérale préfissurées en fatigue : le milieu corrosif étant de l'eau tritiée salée (35 g/l NaCl). Le tritium, isotope radioactif de l'hydrogène, émet des rayonnements β^- de 5,6 keV. Cette solution possède une activité de 1,5 Ci/ml. L'éprouvette est abandonnée sans polarisation extérieure à son potentiel de dissolution.

Le but des expériences était d'étudier l'influence du facteur d'intensité de contrainte K_{I_i} sur la répartition de l'hydrogène à fond de fissure. Dans cette solution salée le facteur K_{Iscc}, seuil en dessous duquel il n'y a pas propagation des fissures, est pour l'état recuit de 108 hbar $\sqrt{mm}$ ([4]).

Trois cas ont été considérés :

— $K_{I_i} = 0$: pas de charge appliquée sur l'éprouvette;

— $K_{I_i} = 0,75\ K_{Iscc}$: la charge appliquée n'est pas suffisante pour provoquer la propagation d'une fissure de corrosion sous tension;

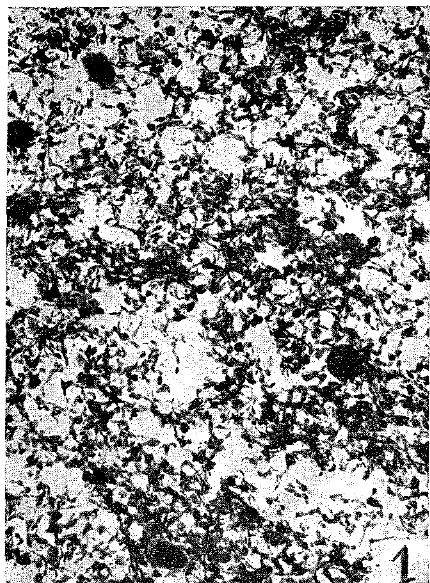
— $K_{I_i} > K_{Iscc}$: l'essai est arrêté pendant la propagation de la fissure de corrosion sous tension et avant la rupture de l'éprouvette.

Une fois l'essai terminé, l'autoradiographie est préparée de la façon suivante :

— une des faces de l'éprouvette est polie et attaquée pour révéler la microstructure;

— on effectue une évaporation de carbone de 400 Å d'épaisseur environ;

— une couche monogranulaire d'émulsion nucléaire à grains sensibles de 1400 Å de diamètre (« Ilford » L_4) est déposée sur l'éprouvette sous éclai-





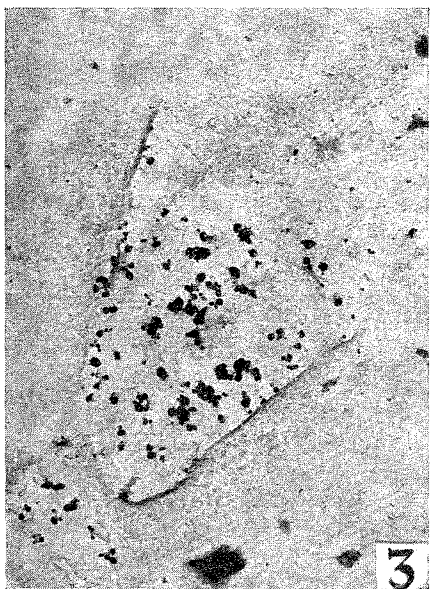




Fig. 1. — Emulsion nucléaire : monocouche dense de grains d'argent révélés non altérés par la technique de décollement. (G × 15 000.)

Fig. 2. — Autoradiographie décollée à proximité du fond de fissure de fatigue. (G × 15 000.) $K_{I_i} = 0.$: pas de tritium. On remarque dans la phase β des aiguilles de phase α qui se sont développées lors du refroidissement.

Fig. 3. — Autoradiographie décollée à proximité du fond de fissure de fatigue. (G × 15 000.) $K_{I_i} = 0{,}75\ K_{ISCC}$. Les points noirs sont des grains d'argent qui révèlent la présence de tritium.

Fig. 4. — Autarodiographie décollée au voisinage du fond de la fissure de corrosion sous tension. (G × 15 000.) $K_{I_i} > K_{ISCC}$: tritium piégé à l'interface α/β.

rage inactinique. L'exposition dure 6 jours dans l'obscurité, sous pression partielle d'argon et à basse température (— 18°C);

— l'émulsion est ensuite développée à la surface de l'éprouvette dans un révélateur classique;

— autour du fond de la fissure de fatigue ou de la fissure de corrosion sous tension, l'ensemble réplique de carbone plus émulsion est décollé à l'aide d'un bain de polissage électrolytique. Nous avons vérifié que cette technique de décollement n'altérait pas les grains d'argent révélés (*fig.* 1);

— l'autoradiographie est enfin rincée, séchée et examinée au microscope électronique.

Les résultats des observations sont les suivants : lorsque $K_{I_i} = 0$, aucune présence de tritium n'est révélée, ni au voisinage du fond de la fissure de fatigue (*fig.* 2), ni dans le reste de l'éprouvette. Pour $K_{I_i} = 0{,}75\ K_{ISCC}$ on observe à proximité immédiate du fond de fissure de fatigue une fine répartition de tritium dans la phase β (*fig.* 3). Dans le troisième cas $K_{I_i} > K_{ISCC}$, la répartition du tritium le long de la fissure de corrosion sous tension est différente de la précédente : l'élément radioactif se trouve uniquement piégé aux interfaces α/β (*fig.* 4). Sur les éprouvettes où nous avons observé du tritium au fond de la fissure de fatigue ou le long de la fissure de corrosion sous tension, nous avons aussi prélevé des autoradiographies hors de ces zones; nous n'y avons jamais remarqué la présence de radioélément.

Ces résultats prouvent que dans un essai de corrosion sous tension en eau salée sur éprouvette préfissurée, la contrainte est nécessaire à l'introduction du tritium d'origine électrochimique dans l'alliage. De plus, l'intensité de cette contrainte influe sur la répartition du radioélément qui ségrège aux interfaces α/β lorsque le facteur K_{I_i} est suffisamment élevé.

Il est intéressant de rapprocher ces observations de celles décrites par T. L. Mackay [5]. Cet auteur a tractionné à 316°C dans une atmosphère de tritium gaz des éprouvettes cylindriques à section variable prélevées dans un alliage de titane α/β. Il a remarqué d'une part une diffusion de l'hydrogène vers les zones de contraintes maximales et d'autre part une ségrégation de l'hydrogène à partir de la phase β vers les interfaces α/β lorsque la contrainte s'élève.

A partir de nos résultats, il est possible de proposer les interprétations suivantes :

On sait que la phase α du TA 6 V se déforme suivant un arrangement coplanaire des dislocations avec un glissement préférentiel sur les plans prismatiques [4]. Lorsque $K_{I_i} = 0{,}75\ K_{ISCC}$, en l'absence de propagation de la fissure de corrosion sous tension dans le milieu corrosif, il existe cependant de fortes concentrations de contraintes au fond de la fissure de fatigue. Les dislocations empilées suivant les plans prismatiques peuvent rompre le film d'oxyde protecteur et mettre ainsi le métal sousjacent en

contact avec la solution corrosive. On sait que le titane est thermodynamiquement instable en présence d'eau ([6]). Il se produirait une hydrolyse et formation de cations H^+. Le jeu des réactions électrochimiques provoquerait la décharge de ces ions à la surface du métal. Étant donné la forte triaxialité des contraintes au fond de la fissure de fatigue, l'hydrogène diffuse dans cette zone (*fig.* 3). Lorsque le facteur d'intensité de contrainte K_{I_i} à fond de fissure est élevé, on peut supposer que le nombre des dislocations empilées aux interfaces α/β croît et y favorise la formation de microfissures et un abaissement du potentiel chimique de l'hydrogène. On aurait alors diffusion de l'hydrogène de la phase β vers les interfaces α/β (*fig.* 4). La fissuration pourrait alors être provoquée soit par la réduction de l'énergie superficielle des parois des microfissures due à l'adsorption d'hydrogène, soit par l'éventuelle formation d'un hydrure fragile.

En conclusion, nos observations nous permettent d'avancer que la fragilisation par l'hydrogène est un mécanisme prépondérant de la propagation des fissures en eau salée à température ambiante dans l'alliage de titane TA 6 V.

(*) Séance du 20 décembre 1971.

([1]) T. R. Beck et E. A. Grens, *J. Electrochem. Soc.*, 116, n° 2, 1969, p. 177.
([2]) D. T. Powell et J. C. Scully, *Corrosion*, 24, n° 6, 1968, p. 151.
([3]) J. P. Laurent et M. Aucouturier, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1028.
([4]) A. Vassel, Ch. Renon et H. Martinod (à paraître).
([5]) T. L. Mackay, *Met. Trans.*, 2, août 1971, p. 2299.
([6]) M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques*, Gauthier-Villars, Paris, 1963, p. 213.

A. V. : *O. N. E. R. A.*,
Direction des Matériaux,
29, *avenue de la Division-Leclerc*,
92-*Chatillon-sous-Bagneux*,
Hauts-de-Seine;
G. L. et M. A. :
Université Paris-Sud,
Centre d'Orsay,
Laboratoire de métallurgie,
Bât. 410-415,
91-*Orsay*, *Essonne*.

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude par diffraction des rayons X et par microscopie électronique des structures organisées des copolymères triséquences polystyrène-polybutadiène-polystyrène.* Note (*) de MM. **André Douy** et **Bernard Gallot**, présentée par M. Georges Champetier.

En utilisant la diffraction des rayons X aux petits angles et la microscopie électronique, nous avons montré que, tant à l'état de gels mésomorphes qu'à l'état de copolymères organisés solides, les copolymères triséquencés polystyrène-polybutadiène-polystyrène présentent, suivant leur composition, trois types de structure : hexagonale, lamellaire et hexagonale inversée. Nous avons étudié l'influence de la concentration en solvant et de la composition du copolymère sur le type de structure et la valeur de ses paramètres géométriques.

Les copolymères triséquencés polystyrène-polybutadiène-polystyrène (SBS) présentent les caractéristiques d'élastomères thermoplastiques [1]. En particulier, ils peuvent être moulés par injection à des températures supérieures à la température de transition vitreuse des séquences thermoplastiques (polystyrène) et possèdent sans vulcanisation ni addition de charges des propriétés d'élastomères rétifiés [1]. Nous avons pensé qu'il était intéressant de tenter de relier de telles propriétés à la structure des copolymères. Dans ce but, nous avons entrepris l'étude par diffraction des rayons X aux petits angles et par microscopie électronique de copolymères séquencés SBS préparés par polymérisation anionique sous vide poussé [2]. Nous avons rassemblé dans le tableau I les caractéristiques de quelques copolymères dont nous décrirons les propriétés dans cette Note.

Tableau I

Copolymère	331	332	333	334	362	364	365
$M_n S$	40 600	62 300	95 000	121 000	31 800	31 800	31 800
% S	40,8	51,4	61,7	67,2	60,7	40,7	34,2
$M_n B$	59 000	59 000	59 000	59 000	20 600	46 400	61 200
Structure	L	L	H	H	L	L	$\overline{H}$

1. Détermination des structures. — Les gels mésomorphes obtenus par dissolution de copolymères SBS dans un solvant préférentiel des séquences polystyrène (MEC, Toluène, MMA, AcoV, Styrène) ont été étudiés par diffraction des rayons X aux petits angles. Les copolymères solides préparés par polymérisation du solvant monomère (MMA, AcoV, Styrène) [3] ont été étudiés, d'une part directement par diffraction des rayons X, d'autre part sur des coupes minces contrastées au tétroxyde

d'osmium par microscopie électronique ([4]). Ces études ont montré que les copolymères triséquencés SBS présentent trois types de structure : lamellaire, hexagonale et hexagonale inversée.

1° *Structure lamellaire.* — Les diagrammes de diffraction des rayons X relatifs à cette structure présentent dans leur région centrale des raies fines dont les espacements réciproques sont dans le rapport 1, 2, 3, 4, 5. Les clichés de microscopie électronique présentent un ensemble de bandes parallèles, alternativement noires (constituées par les séquences poly-

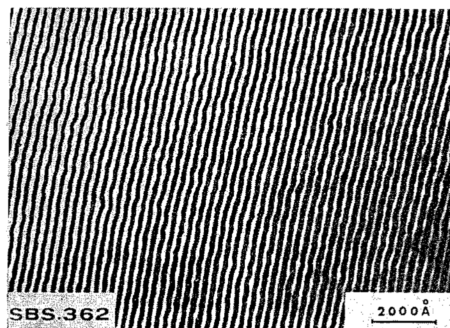


Fig. 1

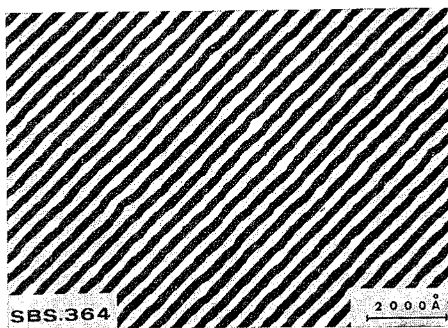


Fig. 2

butadiène colorées à l'osmium) et blanches (formées par les séquences polystyrène gonflées par le solvant polymérisé). Les figures 1 et 2 donnent des exemples de tels clichés de microscopie électronique pour des solides préparés à partir d'une solution de copolymère 362 dans 30 % de MMA (*fig.* 1) et d'une solution de copolymère 364 dans 30 % de styrène (*fig.* 2).

Le tableau II illustre l'excellent accord existant entre les valeurs des paramètres structuraux déterminés par rayons X et microscopie électronique. Dans ce tableau, $d = d_A + d_B$ = épaisseur totale des feuillets, d_A = épaisseur des lamelles de polystyrène gonflé par le solvant polymérisé, d_B = épaisseur des lamelles de polybutadiène.

TABLEAU II

	SBS 362			SBS 364		
	d (Å)	d_A (Å)	d_B (Å)	d (Å)	d_A (Å)	d_B (Å)
Rayons X	278	189	89	369	200	169
Microscopie électronique	268	159	109	380	205	175

2° *Structure hexagonale.* — Caractérisée en diffraction des rayons X par une série de raies fines d'espacements réciproques dans le rapport 1, $\sqrt{3}$, $\sqrt{4}$, $\sqrt{7}$, $\sqrt{9}$ la structure hexagonale présente, en microscopie électro-

nique, des cercles noirs (sections droites de cylindres de polybutadiène) assemblés aux nœuds d'un réseau hexagonal au sein d'une matrice blanche (formée par les séquences polystyrène gonflées par le solvant polymérisé). De tels clichés de microscopie électronique sont illustrés par la figure 3 relative au système SBS 334 + 25 % p. MMA.

3° *Structure hexagonale inversée.* — La structure hexagonale inversée fournit le même type de diagramme de rayons X que la structure hexagonale. Toutefois, la microscopie électronique permet de distinguer l'un

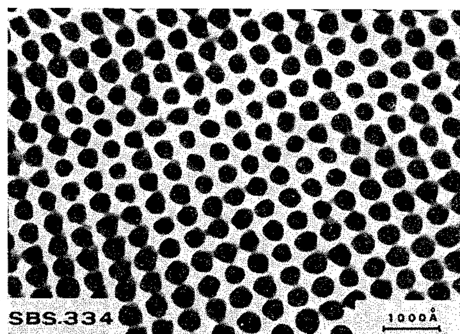


Fig. 3

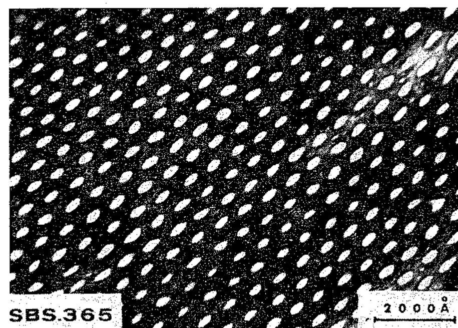


Fig. 4

de l'autre les deux types de structures hexagonales ([5]). En effet, pour la structure hexagonale inversée, on observe en microscopie électronique des cercles blancs (correspondant à la section de cylindres contenant les séquences polystyrène gonflées par le solvant) disposés aux nœuds d'une maille hexagonale dans une matrice noire de polybutadiène comme le montre la figure 4 (figure relative au système SBS 365 + 35 % p. styrène).

Le tableau III montre que les valeurs de la distance intercylindrique D et du diamètre des cylindres 2 R fournies par la diffraction des rayons X et la microscopie électronique sont en bon accord, tant pour la structure hexagonale (SBS 334) que pour la structure hexagonale inversée (SBS 365).

TABLEAU III

	SBS 334		SBS 365	
	D (Å)	2 R (Å)	D (Å)	2 R (Å)
Rayons X...................	480	270	545	415
Microscopie électronique.....	460	240	590	400

2. Propriétés des copolymères SBS en solution concentrée. — Nous avons étudié, à l'intérieur du domaine d'existence de chaque type de structure, l'évolution des paramètres structuraux en fonction de différents facteurs : concentration et nature du solvant, masse moléculaire des séquences solubles et insolubles.

1° *Influence de la concentration et de la nature du solvant.* — L'addition au copolymère de quantités croissantes de solvant (jusqu'à des teneurs en solvant de 40 à 45 %) provoque une contraction du paramètre caractéristique des séquences polybutadiène insolubles et une dilatation du paramètre caractéristique des séquences polystyrène dissoutes.

Par contre, la nature du solvant est sans influence sur le paramètre caractéristique des séquences insolubles du moins tant que le solvant demeure préférentiel du même type de séquences.

2° *Influence de la masse moléculaire des séquences solubles et insolubles.* — L'étude de séries de copolymères possédant un type de séquence de masse constante (les séquences polybutadiène pour les copolymères 331 et 332; les séquences polystyrène pour les copolymères 362 et 364) et l'autre type de séquence de masse variable, permet d'établir le rôle joué par chaque type de séquence. Nous avons constaté que si l'épaisseur des lamelles contenant un type de séquence donné croît avec la masse moléculaire de ce type de séquence, cette épaisseur n'est pas indépendante de la masse moléculaire de l'autre type de séquence. Par exemple, l'augmentation de la masse des séquences polystyrène entraîne une compression des séquences de polybutadiène.

3. Conclusion. — Tout comme les copolymères biséquencés SB [(4), (5)] et triséquencés BSB [(2), (6), (7)], les copolymères triséquencés SBS présentent, tant à l'état de gels mésomorphes qu'à l'état de copolymères organisés trois types de structure : lamellaire (L), hexagonale (H) et hexagonale inversée ($\overline{H}$) et c'est la composition du copolymère qui détermine le type de structure adopté.

En effet, les copolymères SBS de teneurs en polystyrène comprises entre 20 et 80 % adoptent la structure hexagonale inversée pour les compositions en polystyrène inférieures à 36 %, la structure lamellaire pour les compositions en polystyrène comprises entre 36 et 61 % et la structure hexagonale pour les teneurs en polystyrène supérieures à 61 %.

(*) Séance du 17 janvier 1972.

(1) G. Holden, E. T. Bishop et N. R. Legge, *J. Polymer Sci.*, Part C, n° 26, 1969, p. 37.
(2) A. Douy et B. Gallot, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1478.
(3) Ch. Sadron, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 2, 1963, p. 248.
(4) A. Douy et B. Gallot, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 14, 1971, p. 191.
(5) A. Douy et B. Gallot, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 440.
(6) A. Douy et B. Gallot, *I. U. P. A. C. International Symposium on Macromolecules*, Leiden, 1970, Preprints I. 22, p. 99.
(7) A. Douy et B. Gallot, *Makro. Chemie* (sous presse).

Centre de Biophysique moléculaire,
C. N. R. S.,
avenue de la Recherche scientifique,
45-Orléans 02,
Loiret.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Dimères anioniques de l'isoprène et du butadiène; intermédiaires dans la synthèse de molécules modèles.* Note (*) de MM. **Christian-Pierre Pinazzi**, **Jean Brossas**, Mme **Françoise Clouet** et Mlle **Danièle Reyx**, présentée par M. Georges Champetier.

La dimérisation anionique de l'isoprène ou du butadiène dans le tétrahydrofuranne par le naphtalène lithium a été envisagée comme procédé de synthèse de structures du type 1.4-polybutadiénique et 1.4-polyisoprénique. En présence d'une faible quantité d'amorceurs anioniques, des polymères de masses moléculaires élevées sont obtenus. A l'opposé, lorsque l'amorceur est à une concentration au moins égale à celle du monomère, des dimères sont principalement obtenus. Par amorçage anionique, il y a transfert de l'électron libre du complexe aromatique à une molécule de monomère pour former un anion radical (*fig.* 1). Cet ion radical qui a une durée de vie très courte se dimérise par recombinaison radicalaire pour former un dianion stable. Ce bisanion comportant deux unités monomères peut être détruit par des agents de terminaison, donneurs de protons comme le méthanol, ou donneur d'ion éthyle comme le bromure d'éthyle. Un certain nombre d'alcadiènes ont été obtenus par cette voie nouvelle : le diméthyl-4.9 dodécadiène-4.8, le diméthyl-2.7 octadiène-2.6, l'octadiène-2.6 et le dodécadiène-4.8.

La polymérisation par amorçage anionique permet d'obtenir dans certains cas des polymères de faible dispersité. MM. Schue, Bywater (2) ont étudié les premières additions de l'isoprène sur le butyllithium ainsi que la structure et la composition des oligomères obtenus. Dans une étude ultérieure (3) ils ont analysé les « oligomères vivants » en spectroscopie de RMN. D'autres auteurs (4) dimèrisent l'isoprène et caractérisent les isomères obtenus par hydroboration. D'autre part, l'isoprène ou le butadiène initié par le napthalène lithium (5) selon une procédure bisanionique donne principalement des structures à majorité 3.4. Nous avons constaté lorsque le polymère était de bas poids moléculaire que la proportion de structure 1.4 était plus importante : de 10 % pour un polymère de masse supérieure à 5 000, elle passait à 32 % pour un polymère de masse 500. Aussi nous avons pensé que les unités centrales devaient être à majorité 1.4-1.4 et nos expériences eurent pour but d'obtenir des enchaînements à pourcentage 1.4 élevé, arrêtant la polymérisation au stade de bisanion.

La synthèse s'effectue de la manière suivante : l'amorceur est mis en solution dans le tétrahydrofuranne à — 60°C. Le butadiène ou l'isoprène est introduit rapidement en conservant le rapport monomère/catalyseur = 1/2. Au bout de 1 h, la réaction de propagation est arrêtée par du méthanol ou du bromure d'éthyle. L'ensemble de la réaction est fait sous atmosphère inerte.

Toutes ces réactions ne peuvent se faire correctement que dans des conditions très strictes de pureté. Dans le cas des diènes, un grand nombre d'anions radicaux isomères sont susceptibles de se former et le produit final sera un mélange dont il faudra, par chromatographie ou distillation séparer les composants, d'autant plus que la relocalistion électronique de

l'anion terminal est fonction de l'agent de terminaison. En désactivant les bisanions par des protons ou des restes alkyles, des structures diisopréniques ou dibutadièniques sont obtenues, mais se différencient cependant par leurs enchaînements Q-Q des modèles T-Q obtenus par voie de synthèse par l'un d'entre nous ([6]). Dans chaque cas, les substances ont été distillées, les structures analysées en infrarouge et RMN, les masses moléculaires mesurées sur osmomètre à tension de vapeur, et les réfractions molaires comparées aux valeurs théoriques.

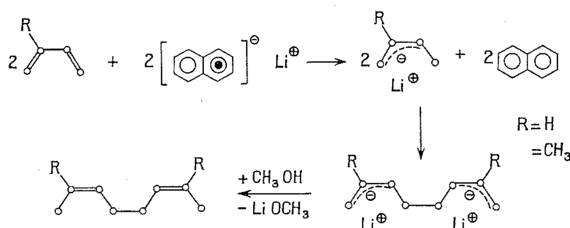


Fig. 1. — Synthèse de modèles alcadiéniques par l'intermédiaire des dimères dianioniques de l'isoprène et du butadiène.

Nous avons tout d'abord étudié la dimérisation anionique du butadiène dans les conditions évoquées précédemment. Avec le méthanol, utilisé comme agent de terminaison il y a protonation des deux extrémités de la chaîne. On obtient après distillation fractionnée, l'octadiène-2.6, avec un rendement de 70 %. Son point d'ébullition est de 116°/760 mm. Son spectre de RMN présente des pics à $\delta = 1{,}62$; $1{,}68.10^{-6}$ caractéristiques des protons de groupes méthyle sur double liaison 1.4 *cis* et *trans*, à $\delta = 2{,}2.10^{-6}$ pour les protons de méthylène en α des doubles liaisons, et à $\delta = 5{,}5.10^{-6}$ pour les protons sur doubles liaisons 1.4. Les autres produits de la réaction proviennent d'une relocalisation différente de l'anion terminal sur les trois sortes d'anions radicaux susceptible de se former (*fig.* 2)

Nous avons également étudié la dimérisation du butadiène dans des conditions analogues avec les halogénures d'alkyles comme agent de terminaison et plus spécialement avec le bromure d'éthyle. Nous avons obtenu le dodécadiène-4.8. Il se trouve dans une proportion de 80 % dans un mélange initial des isomères. Son spectre de RMN présente :

— un triplet entre $\delta = 0{,}9$ et 1.10^{-6} attribué aux protons des CH_3 normaux des extrémités de chaîne;

— un multiplet entre $\delta = 1$ et $1{,}5.10^{-6}$ correspondant aux méthylènes normaux des groupes éthyle;

— un massif à $\delta = 2.10^{-6}$ pour les protons en α de la double liaison;

— un triplet à $\delta = 5{,}1.10^{-6}$ pour la résonance des protons sur carbone insaturé.

D'une manière identique, nous avons effectué la dimérisation de l'isoprène.

Théoriquement, nous pouvons admettre qu'il y a six sortes d'anions radicaux susceptibles de se former sur un isoprène. La combinaison de tous ces anions radicaux fournit 21 composés isomères possibles. Après protonation, le spectre de RMN du mélange brut révèle la présence de 85 % d'unités 1.4 et 15 % d'unités 3.4. Le spectre du mélange ne comporte

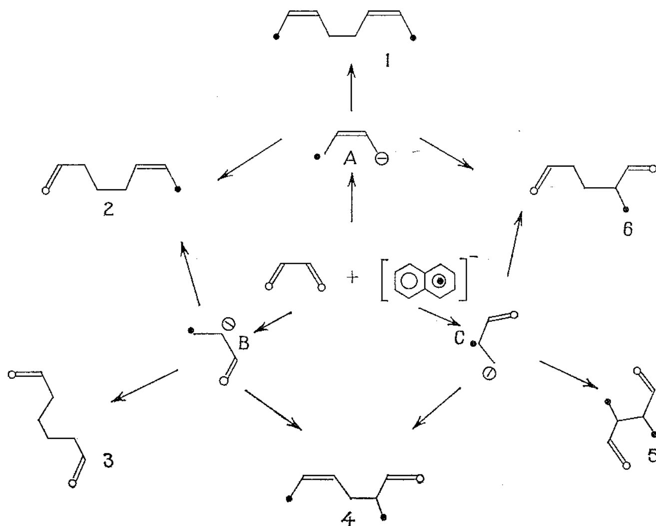


Fig. 2. — Dimères isomères du butadiène.

pas de signaux caractéristiques de CH_3 normaux. Les anions radicaux qui par recombinaison donnent des composés possédant des CH_3 normaux sont à éliminer de la réaction et il reste seulement 3 anions radicaux pouvant fournir 6 dimères isomères.

Pour séparer les différents isomères, nous avons utilisé la chromatographie en phase gazeuse. Sur une colonne réglée à 150°, le mélange a été séparé en trois phases. La première contient 35 % de structures 3.4 et 65 % de 1.4, la seconde 12 % de 3.4 et 88 % de 1.4, enfin la troisième correspond à un diisoprène 1.4-4.1 pur. Le spectre de RMN de cette dernière fraction présente :

— un doublet $\delta = 1{,}69$ et $1{,}60.10^{-6}$ caractéristique de protons de groupes méthyle sur doubles liaisons 1.4;

— un massif entre 1,9 et $2{,}1.10^{-6}$ qui correspond à des groupes méthyléniques α de doubles liaisons;

— un triplet concernant les protons sur doubles liaisons 1.4. L'hydrogène insaturé est donc couplé avec un méthylène voisin. Ce diisoprène est le diméthyl-2.7 octadiène-2.6 et se trouve dans une proportion de

15 % dans le mélange initial. Le spectre infrarouge est en accord avec le spectre de RMN.

Nous avons traité l'isoprène toujours dans les mêmes conditions en tuant l'oligomère ω, ω'-dicarbonique par le bromure d'éthyle. La désactivation est beaucoup plus lente que lors de l'addition du méthanol. Après distillation fractionnée, nous avons isolé un liquide incolore dont le point d'ébullition est de 135-136°/120 mm, et qui représente 90 % du mélange initial d'isomères.

Son spectre de RMN présente :

— un triplet entre $\delta = 0{,}9$ et 1.10^{-6} attribué aux protons des CH_3 normaux des extrémités de chaîne, couplés avec les groupements méthyléniques voisins;

— un multiplet entre $\delta = 1$ et $1{,}5.10^{-6}$ qui correspond aux méthylènes normaux;

— un pic à $\delta = 1{,}68.10^{-6}$ pour les protons de groupes méthyle sur double liaison *cis*;

— un massif à $\delta = 2.10^{-6}$ pour les protons en α de la double liaison;

— un triplet à $\delta = 5{,}1.10^{-6}$ pour la résonance de protons insaturés.

Enfin le pic des méthyles sur doubles liaisons correspond à une structure *cis*, le spectre est assimilable à celui du diméthyl-4.9 dodécadiène-4.8. Ce dodécadiène *cis-cis* représente 90 % du mélange de diisoprène initial. Nous constatons ainsi que le fait de remplacer le méthanol par le bromure d'éthyle favorise la formation d'unités 1.4-*cis* au détriment des unités 1.4-*trans* et 3.4.

D'autres polyènes sont actuellement en cours de réalisation et l'utilisation de cette méthode (7) doit permettre la réalisation de nombreuses synthèses organiques.

(*) Séance du 20 décembre 1971.

(1) C. E. FRANCK et W. E. FOREST,, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 307; C. E. FRANCK, J. R. LEDBRICK et L. F. MOORMEIR, Ibid., 26, 1961, p. 307.

(2) F. SCHUÉ et S. BYWATER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 1, 1970, p. 271.

(3) F. SCHUÉ, D. J. WORSFOLD et S. BYWATER, *Macromolécules*, 3, n° 5, 1970, p. 509.

(4) S. KYOICHI et S. WATANABE, *Koggo Kagaku Zasshi*, 69, (2), 1966, p. 354-355. S. KYOICHI, S. WATANABE, FUJITA, WATANABE TSOTUTOMU et YAKAGAKU, *Ibid.*, 19, (2), 1970, p. 1090-1094.

(5) KATSUMI HAYASHI et C. S. MARVEL, *J. Polymer Sci.*, Part H, 2, 1964, p. 2571-2597.

(6) D. REYX, *Thèse d'État*, 1970, C. S. U., Le Mans.

(7) C. PINAZZI, D. REYX, J. BROSSAS, J. P. BUSNEL et A. PLEURDEAU, *XXIIIth Int. Congress of pure and applied Chem.*, 8, Special lectures, Boston, 26-30 July 1971, Butterworths, London, p. 105-121.

Laboratoire
de Chimie organique macromoléculaire,
Faculté des Sciences,
route de Laval,
72-Le Mans, Sarthe.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Détermination du point de transition vitreuse d'un polymère par étude de rétention de vapeurs.* Note (*) de MM. **Kamal Ateya**, **Bernard Chabert**, **Jacques Chauchard** et **Georges Edel**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans un polymère, la transition vitreuse à la température T_g correspond à une variation de la mobilité des chaînes macromoléculaires et se traduit par un changement dans l'accessibilité de certaines molécules de solvants. L'étude, en chromatographie gaz-solide, de la rétention du méthanol, a permis de suivre le déplacement du T_g d'un polyester en fonction du traitement thermique. Les résultats obtenus ont été comparés à ceux donnés par l'analyse thermique différentielle.

Plusieurs auteurs [(1) à (5)] ont déjà signalé l'intérêt de la technique chromatographique pour le repérage des points de transition d'un polymère.

Pour certains solutés injectés, la variation du logarithme du volume de rétention spécifique V_g, en fonction de l'inverse de la température

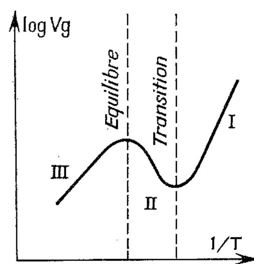


Fig. 1

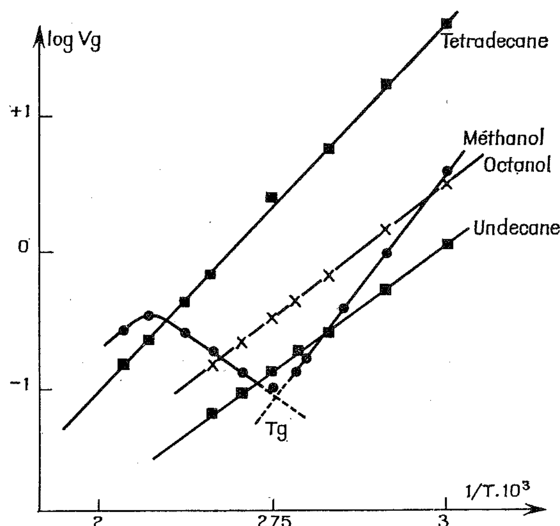


Fig. 2

Fig. 1. — Variation de $\log V_g = f(1/T)$ au voisinage d'un point de transition.

Fig. 2. — Variation de $\log V_g = f(1/T)$ pour différents alcanes et alcools au voisinage de T_g.

absolue, présente une anomalie au voisinage du point de transition vitreuse T_g (*fig.* 1).

1. Zone I (température inférieure à T_g). — La courbe $\log V_g = f(1/T)$ est une droite dont la pente est proportionnelle à la chaleur d'interaction ou de dissolution de l'adsorbat.

2. Zone II ou transitoire. — Au niveau de T_g, l'augmentation de la mobilité des chaînes macromoléculaires permet aux molécules de soluté de diffuser plus profondément dans les régions amorphes du polymère. Cela se traduit par une augmentation de V_g avec la température jusqu'à ce que tous les nouveaux sites rendus accessibles soient atteints. L'équilibre chromatographique n'est plus réalisé.

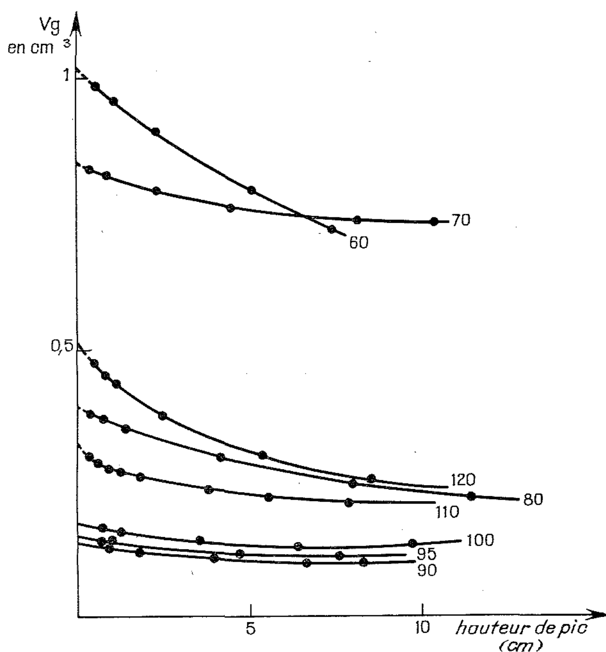


Fig. 3. — Variation de V_g avec le volume de méthanol injecté pour différentes températures de la colonne.

3. Zone III. — Une fois tous les nouveaux sites atteints et l'équilibre chromatographique rétabli, $\log V_g = f(1/T)$ suit à nouveau une loi linéaire.

L'étude présentée ici a porté sur des grains de polytéréphtalate d'éthylène-glycol cristallisés à 5 %. L'appareil utilisé est un chromatographe « Carlo Erba Fractovap » modèle GT. Le débit de gaz vecteur (hélium U) est de 50 cm^3/mn.

Nous avons effectué une série d'essais avec des alcools et des hydrocarbures saturés linéaires de taille croissante (*fig.* 2).

Aucun point singulier n'est mis en évidence avec les alcanes. La linéarité de $\log V_g = f(1/T)$ signifie que la solubilité des hydrocarbures dans le polyester est très faible et que l'adsorption en surface est la contribution majeure à V_g à ces températures.

Seuls les alcools de taille inférieure au butanol mettent T_g en évidence et ceci d'autant plus nettement que la molécule est plus petite et plus polaire. Nous avons choisi le méthanol dont le pouvoir gonflant et la diffusion lente dans une partie du polymère amorphe sont mis en évidence par la dissymétrie des pics obtenus et par l'augmentation de V_g lorsque le débit de gaz vecteur diminue.

La dissymétrie des pics oblige à déterminer, pour chaque température, a valeur de V_g extrapolée à concentration nulle. L'ensemble des courbes

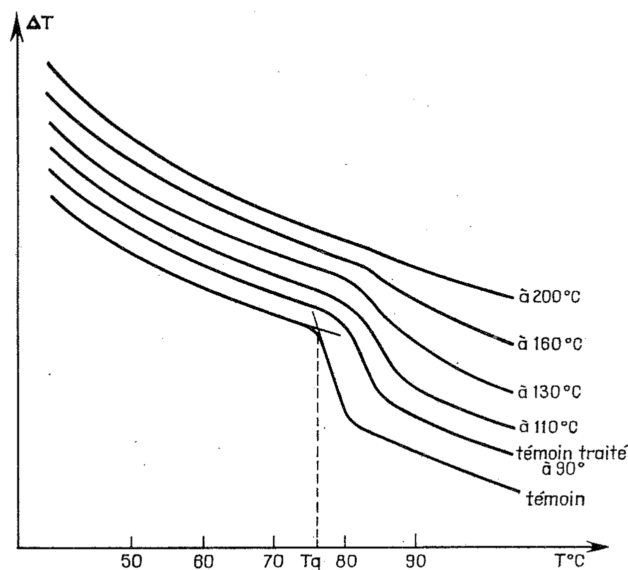


Fig. 4. — Détermination de T_g en A. T. D. après différents traitements thermiques.

de variation de V_g en fonction de la concentration de soluté retenu sur l'adsorbant permet cependant de définir T_g, avec une bonne précision.

La figure 3 met en évidence la forte augmentation de V_g avec la diminution de la quantité d'alcool injectée (forte réactivité adsorbat-adsorbant), phénomène de moins en moins marqué quand la température augmente. Au niveau du point de transition (ici entre 90 et 95°), il y a inversion dans la variation de V_g, avec augmentation marquée aux faibles concentrations (zone transitoire).

Nous avons élevé la cristallinité de l'échantillon par une série de traitements thermiques (90, 130, 160, 200 et 230°C) d'une durée de 1 h en atmosphère d'hélium et suivi la variation de T_g.

Température de traitement	Non traité	90°	130°	160°	200°	230°
T_g déterminé par chromatographie...	76	78	93	98	100	100
T_g déterminé par A. T. D.	78	79	87	89	indécelable	indécelable

Une étude identique a été effectuée en analyse thermique différentielle (*fig.* 4). L'appareil est un microanalyseur « B. D. L. M. 2 » utilisé en sensibilité maximale avec une vitesse de chauffe de 20°/mn sur 15 mg de polymère.

La correspondance entre les résultats obtenus par les deux méthodes peut être jugée satisfaisante compte tenu des nombreux paramètres difficilement contrôlables qui interviennent aussi bien en A. T. D. (vitesse de chauffe, conduction thermique de l'échantillon, géométrie du porte-échantillon, etc.) qu'en analyse chromatographique (nature de l'adsorbat, imprécisions des extrapolations, etc.).

De plus, signalons que cette dernière méthode présente le grand avantage de permettre la détermination de points de transition de polymères très cristallisés comme les fibres textiles, transitions indécelables par A. T. D.

(*) Séance du 17 janvier 1972.

(1) Alishoev, Berezkin et Mel'nikova, *Russ. J. Phys. Chem.*, 39, 1965, p. 1057.
(2) Smidsrød et Guillet, *Macromolécules*, 2, 1969, p. 272.
(3) Lavoie et Guillet, *Macromolécules*, 2, 1969, p. 443.
(4) S. Nakamura, S. Shindo et K. Matsuzaki, *J. Pol. Sc.*, B 9, 1971, p. 591.
(5) M. Chavanne, *Thèse*, C. N. A. M., Lyon, 1971.

Centre de Recherches de la Soierie et des Industries textiles,
7, rue Saint-Polycarpe,
69-*Lyon*, 1er,
Rhône
et
Laboratoire de Chimie 1er *cycle III,*
Université Claude Bernard,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne,*
Rhône.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Contribution au problème de l'autocohérence dans le cadre de Hückel. Description d'une méthode de Hückel autocohérente sans contrainte de spin* (MHAC $\omega' \omega'' \beta$-SCS). Note (*) de M. **José Gayoso**, présentée par M. Henri Normant.

1. Introduction. — Dans une précédente série d'articles [(1), (2)] nous avons développé sous deux versions, l'une itérative (1), l'autre non itérative (2), une méthode de Hückel autocohérente (MHAC $\omega' \omega'' \beta$) dont les résultats se sont avérés, selon la paramétrisation choisie, soit équivalents à ceux de la méthode de Pople (3) (MP), soit proches (2a) de ceux auxquels conduit la méthode de Julg (4). Un tel travail a permis de montrer qu'il est possible de porter le cadre de Hückel au niveau des méthodes tenant compte explicitement des interactions électroniques; du moins en ce qui concerne la description de l'état fondamental des systèmes conjugués. Dans l'étude des systèmes Π radicalaires la MHAC $\omega' \omega'' \beta$ possède cependant les mêmes défauts que la méthode de Hückel (MH). Elle conduit en particulier pour les radicaux alternants impairs à des densités de spin nulles sur un certain nombre de carbones, résultat en désaccord avec les données de la résonance paramagnétique électronique.

En 1967 Hinchliffe (5) a montré que des densités de spin négatives apparaissaient à la place des densités nulles lorsqu'on attribue, dans le cadre de la simple technique ω, des orbitales moléculaires différentes à des électrons de spins différents. Un tel procédé constitue un moyen de prendre en considération le rôle particulier que joue, dans les systèmes à couches incomplètes, la corrélation entre électrons de spins opposés. La technique de Hinchliffe peut être considérée comme une forme rudimentaire de la méthode semi-empirique de Brickstock et Pople (MBP) (6) qui elle-même dérive, par simplification, des équations de Hartree Fock sans contrainte de spin introduites en 1954 par Berthier (7), Pople et Nesbet (8) dans l'étude des systèmes moléculaires. Dans ce travail, nous proposons une méthode de Hückel autocohérente sans contrainte de spin (MHAC $\omega' \omega'' \beta$-SCS) qui prend en compte les corrections d'autocohérence de façon plus complète que celle de Hinchliffe (5) et qui prolonge directement la MHAC $\omega' \omega'' \beta$.

2. Description de la méthode. — Les orbitales moléculaires (OM) ψ_i^+ correspondant au spin α et celles ψ_i^- correspondant au spin β seront construites au moyen de l'approximation CLOA. Nous désignerons par C_i^+ et C_i^- les vecteurs des coefficients associés à ces deux types d'OM. Si le système Π contient n^+ électrons de spin α et n^- électrons de spin β il est possible de définir pour ces deux classes d'électrons, des densités électroniques et des ordres de liaison partiels, $q_r^{\pm}$ et $p_{rs}^{\pm}$, à partir desquels

s'expriment les densités de spin ρ_r et les indices moléculaires de structure q_r et p_{rs};

$$(1)\quad p_{rs}^{\pm} = \sum_{i=1}^{n^{\pm}} C_{ri}^{\pm} C_{si}^{\pm}, \qquad p_{rr}^{\pm} = q_r^{\pm}, \qquad p_{rs} = p_{rs}^{+} + p_{rs}^{-}, \qquad \rho_r = q_r^{+} - q_r^{-}, \qquad Q_r = 1 - q_r.$$

Les vecteurs C_i^{+} et C_i^{-} s'obtiendront en résolvant un système de deux équations aux valeurs propres interdépendantes :

$$(2)\quad [h^{\pm} - x_i^{\pm}\, I]\, C_i^{\pm} = 0, \qquad x_i^{\pm} = \frac{\alpha_0 - e_i^{\pm}}{\beta_0}, \qquad h_{rr}^{\pm} = \frac{\alpha_r^{\pm} - \alpha_0}{\beta_0}, \qquad h_{rs}^{\pm} = \frac{\beta_{rs}^{\pm}}{\beta_0}.$$

Les éléments matriciels des opérateurs h^{+} et h^{-} peuvent être déterminés en supposant qu'il existe entre la méthode de Brickstock et Pople [6] et la MHAC ω′ ω″ β-SCS la même correspondance que celle qui a été mise en évidence [2] entre la MP et la MHAC ω′ ω″ β. Par un système ne contenant pas d'hétéroatomes une telle démarche conduit aux expressions :

$$(3)\quad \begin{cases} h_{rr}^{\pm} = \omega\,(1 - q_r^{\pm}) + \omega' \sum_s Q_s + \omega'' \sum_t Q_t, \\ h_{rs}^{\pm} = \exp\left[x\left(2\,p_{rs}^{\pm} - \dfrac{2}{3}\right)\right] \quad \text{ou} \quad h_{rs}^{\pm} = 0, \end{cases}$$

dans lesquelles les indices s et t décrivent respectivement les premiers et seconds voisins de l'atome r. Comme dans la MHAC ω′ ω″ β la deuxième somme de (3) n'interviendra que si le système possède un nombre de carbones égal ou supérieur à 10. Le système (2) sera résolu de façon itérative selon un processus analogue à celui employé dans la MHAC ω′ ω″ β [1]. Les hamiltoniens monoélectroniques de la première itération seront construits au moyen des relations (3) et à partir des densités électroniques et ordres de liaison de la MH.

3. Densités de spin de quelques systèmes Π et discussion. — La MHAC ω′ ω″ β-SCS a été appliquée au calcul des densités de spin de divers systémes Π comprenant des radicaux alternants impairs, des anions, des cations et des états excités triplets. Les paramètres utilisés sont les mêmes que ceux de la MHAC ω′ ω″ β [[1], [2]] ($\omega = 1{,}4$, $x = 0{,}483$). Le tableau joint à ce texte, rassemble quelques-uns des résultats obtenus. L'examen de ce tableau montre que la MHAC ω′ ω″ β-SCS fait apparaître un certain nombre de densités de spin négatives. Les valeurs absolues se rapprochent nettement de celles auxquelles conduit la MBP et les signes sont généralement les mêmes. Du point de vue technique, l'inconvénient majeur de notre procédé réside dans la lenteur avec laquelle la convergence est atteinte; 15 à 20 itérations sont fréquemment nécessaires. La troisième colonne du tableau montre, cependant, qu'il est inutile d'aller jusqu'à la convergence. La quatrième itération fournit, en effet, des résultats plus proches de la MBP que ceux obtenus à l'autocohérence. Signalons enfin, que la

TABLEAU

Densités de spin de quelques systèmes Π

			MH	MHAC ω′ ω″ β-	SCS	MBP
Allyle (a)		1	+0,500	+0,787 (e)	+0,711 (f)	+0,714 (g)
		2	+0,000	—0,574	—0,422	—0,427
Benzyle		1	+0,143	+0,560	+0,268	+0,425 (g)
		2	+0,000	—5,511	—0,185	—0,350
		3	+0,149	+0,534	+0,248	+0,405
		6	+0,000	—0,588	—0,233	—0,353
		7	+0,571	+0,826	+0,820	+0,799
Naphtalène	(—) (b)	1	+0,181	+0,323	+0,279	+0,262 (h)
		2	+0,069	—0,006	+0,017	+0,026
		9	+0,000	—0,134	—0,093	—0,076
	(T) (c)	1	+0,362	+0,574	+0,525	+0,488 (i)
		2	+0,138	+0,071	+0,078	+0,098
		9	+0,000	+0,289	—0,205	—0,174
Azulène	(—)	1	+0,004	—0,013	—0,042	—0,011 (h)
		2	+0,100	+0,161	+0,160	+0,118
		4	+0,221	+0,490	+0,346	+0,313
		5	+0,011	—0,416	—0,223	—0,178
		6	+0,261	+0,568	+0,463	+0,434
		9	+0,084	+0,074	+0,107	+0,099
	(+) (d)	1	+0,295	+0,554	+0,480	+0,432 (i)
		2	+0,000	—0,377	—0,253	—0,195
		4	+0,026	—0,117	—0,065	—0,068
		5	+0,113	+0,258	+0,183	+0,185
		6	+0,000	—0,203	—0,113	—0,111
		9	+0,067	+0,096	+0,085	+0,104
	(T)	1	+0,299	+0,603	+0,479	+0,478 (i)
		2	+0,100	—0,355	—0,138	—0,136
		4	+0,247	+0,469	+0,324	+0,355
		5	+0,123	—0,292	—0,067	—0,111
		6	+0,261	+0,550	+0,423	+0,432
		9	+0,152	+0,123	+0,121	+0,131
Acénaphtylène	(—)	1	+0,053	—0,052	+0,022	+0,023 (h)
		2	+0,150	+0,347	+0,226	+0,216
		3	+0,014	—0,299	—0,139	—0,123
		4	+0,178	+0,467	+0,344	+0,317
		9	+0,000	+0,148	+0,036	+0,050
		10	+0,104	+0,103	+0,101	+0,111
		11	+0,000	—0,280	—0,143	—0,138

Commentaires : (a) 1 est le carbone de bout de chaîne; (b) anion; (c) premier triplet excité; (d) cation; (e) colonne donnant les densités de spin à la convergence; (f) densités de spin à la quatrième itération; (g) méthode de Brisckstock et Pople; (h) réf. (9a); (i) réf. (11).

MHAC ω′ ω″ β-SCS souffre du même défaut que la MBP; les densités de spin obtenues sont beaucoup trop grandes en valeur absolue. Ce résultat indique une nette surestimation de l'effet découplant de l'électron célibataire

sur les électrons assurant la liaison Π. En fait, la fonction d'onde totale de notre procédé n'est pas fonction propre du carré S^2 du moment de spin; elle doit être considérée comme une superposition d'états de diverses multiplicités. Les densités de spin devraient être notamment améliorées en éliminant selon la technique de Amos et Snyder [9], les états quartelets de la fonction d'onde totale.

4. Conclusions. — L'essentiel de ce travail réside dans la mise en évidence d'une nette similitude entre les résultats de la MHAC $\omega' \omega'' \beta$-SCS et ceux de la méthode de Brickstock et Pople [8]. Nous avons ainsi une nouvelle raison de supposer que la méthode de Hückel autocohérente $\omega' \omega'' \beta$ constitue un moyen d'étude des systèmes Π équivalent aux méthodes semi-empiriques tenant compte explicitement des interactions électroniques.

(*) Séance du 10 janvier 1972.

(1) J. Gayoso, J. C. Andrieux et V. Hérault, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 1631.
(2) J. Gayoso, *J. Chim. Phys.*, 68, 1971, p. 1091 et 1096; (*a*) Résultats non publiés.
(3) J. A. Pople, *Trans. Faraday Soc.*, 49, 1953, p. 1375.
(4) A. Julg, *J. Chim. Phys.*, 55, 1958, p. 413; 56, 1959, p. 235; 57, 1960, p. 19.
(5) A. Hinchliffe, *Theoret. Chim. Acta*, 8, 1967, p. 300.
(6) A. Brickstock et J. A. Pople, *Trans. Faraday Soc.*, 50, 1954, p. 901.
(7) G. Berthier, *J. Chim. Phys.*, 51, 1954, p. 363; 52, 1955, p. 141.
(8) J. A. Pople et R. Nesbet, *J. Chem. Phys.*, 22, 1954, p. 571.
(9) A. T. Amos et L. C. Snyder, *J. Chem. Phys.*, 41, 1964, p. 1773; (*a*) 42, 1965, p. 3670.
(10) M. J. S. Dewar, *The MO Theory of organic Chemistry*, Mc Graw-Hill, 1969, p. 255.
(11) A. T. Amos, *Mol. Phys.*, 5, 1962, p. 91.

Faculté des Sciences,
Département de Chimie,
2, *rue Didouche-Mourad, Alger,*
Algérie.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur la détermination de la masse molaire d'un humate de sodium monodispersé.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Hubler** et **Jean-Michel Bloch**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons cherché à déterminer la masse molaire d'une fraction homogène d'un acide humique, sous forme de son sel de sodium, par tonométrie. Pour corriger les valeurs expérimentales, on doit tenir compte des coefficients de dissociation de l'acide. En combinant la tonométrie et les dosages de sodium fixé, on peut déterminer à la fois la masse molaire des particules monodispersées et la stœchiométrie de l'humate de sodium.

La littérature abonde en valeurs relatives à la masse molaire des acides humiques, celles-ci allant de 200 à 10^6 [(1), (2), (3)]. Ces différences peuvent s'expliquer par la polydispersité de ces acides. L'acide humique (H-Hm), préparé dans notre laboratoire, se présente sous forme d'une poudre brune, insoluble dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques. C'est pourquoi, dans un premier temps, nous avons préféré étudier son sel de sodium, pour lequel nous avons trouvé deux bons solvants : l'eau et l'éthylèneglycol. Nos mesures sont faites dans le but de comparer les valeurs obtenues, aux résultats de recherches effectuées au laboratoire à propos de la formule et de la structure de H-Hm; nous pensons, en effet, que celui-ci est essentiellement formé de molécules glucidiques combinées à des acides aminés.

L'humate de sodium est préparé par action d'un excès de soude dans le méthanol, sur H-Hm. Le produit est ensuite lavé avec du méthanol absolu. Nous avons déterminé la quantité de sodium fixé par 100 g du produit obtenu, séché à 105°C, c'est-à-dire sa capacité d'échange. Nous dosons Na^+ par la méthode de Kahane (4) adaptée à notre produit. La moyenne d'une centaine de mesures donne $0,475 \pm 15$ équiv pour 100 g d'humate. Nous déterminons ensuite la taille des particules par filtration de ses solutions sur ultrafiltres calibrés. Nous obtenons :

20 % de particules de taille comprise entre 100 et 200 nm;

80 % de particules de taille inférieure à 25 nm.

Les mesures de capacité d'échange faites sur ces particules calibrées donnent :

$0,160 \pm 10$ équiv/100 g pour les particules supérieures à 100 nm;

$0,555 \pm 10$ équiv/100 g pour les particules inférieures à 25 nm.

D'autres déterminations ont été effectuées au laboratoire du Professeur R. Wey, École de Chimie de Mulhouse, par diffusion des rayons X aux petits angles qui donnent les résultats suivants : deux tailles de particules, l'une, avec un rayon de giration de 120 nm, l'autre catégorie, comprenant trois rayons de giration assez voisins : 20, 6 et 1,5 nm.

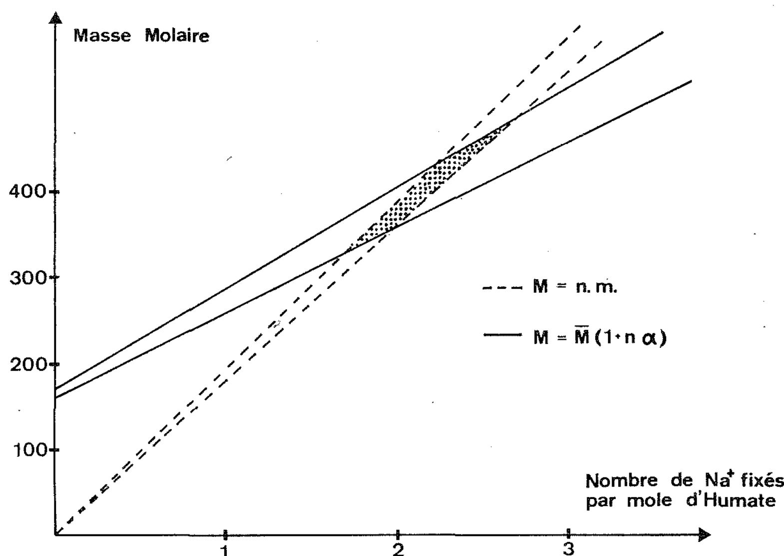
Les mesures des masses molaires, faites en milieu aqueux, à 45°C, par tonométrie avec un appareil « Knauer », sur des solutions d'humate de concentrations comprises entre 15 et 20 g/l donnent :

mélange initial : 185 ± 15;

particules > 100 nm : entre 900 et 1000;

particules < 25 nm : 160 ± 10.

D'autres mesures, faites dans l'éthylèneglycol par la même méthode, mais à 120°C, donnent sensiblement les mêmes résultats. Ces valeurs nous



Pour chaque fonction, les deux droites limitent le domaine d'incertitude.

ont semblé anormalement faibles si l'on considère la taille des particules. Mais, si l'humate est dissocié, la masse molaire trouvée n'est qu'une masse molaire moyenne en nombre, elle est d'autant plus faible que le sel est plus dissocié. Nous avons donc essayé de mesurer l'activité des ions Na^+ en solution à l'aide d'une électrode spécifique; connaissant le titre en humate de notre solution et sa capacité d'échange, nous pouvons définir un coefficient α par la relation

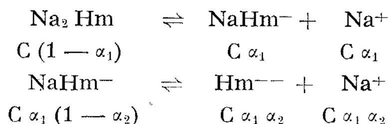
$$\text{(I)} \qquad \alpha = \frac{C_{Na^+} \text{ ionisé}}{C_{Na} \text{ total}};$$

C_{Na} est le sodium total fixé. C_{Na^+}, ou plus exactement $|Na^+|$, est déterminé à l'aide d'une électrode spécifique. Nous négligeons volontairement le coefficient d'activité des ions Na^+ car on ne connaît pas, *a priori*, la concentration molaire des espèces chimiques en présence et il n'est pas certain

que la théorie de Debye et Hückel puisse s'appliquer à de tels électrolytes. Pour des solutions diluées, nous admettrons avec une bonne approximation, que l'effet thermique mesuré, ΔT, est proportionnel au nombre de particules en solution [(5), (6), (7)] :

$$\Delta T = K \sum ni. \qquad \text{(II)}$$

Supposons qu'il se fixe deux ions Na^+ sur l'anion humique, la formule du sel sera alors Na_2Hm. Or, il est possible que chacune des fonctions acides de H-Hm ait un coefficient de dissociation différent, α_1 et α_2. Nous aurons alors, dans une solution de titre molaire C, les équilibres suivants :



$$\begin{array}{ccccc} Na_2Hm & \rightleftharpoons & NaHm^- & + & Na^+ \\ C(1-\alpha_1) & & C\alpha_1 & & C\alpha_1 \\ NaHm^- & \rightleftharpoons & Hm^{--} & + & Na^+ \\ C\alpha_1(1-\alpha_2) & & C\alpha_1\alpha_2 & & C\alpha_1\alpha_2 \end{array}$$

d'où

$$\sum ni = C_{Na_2Hm} + C_{NaHm^-} + C_{Hm^{--}} + C_{Na^+} = C(1 + \alpha_1 + \alpha_1\alpha_2). \qquad \text{(III)}$$

En généralisant, au cas où n ions Na^+ se fixeraient sur l'anion humique, nous aurions

$$\sum ni = C(1 + \alpha_1 + \alpha_1\alpha_2 + \ldots + \alpha_1\alpha_2\ldots\alpha_n).$$

La concentration en sodium total fixé est alors

$$C_{Na\ total} = n\,C$$

et la concentration en ions Na^+ dans la solution :

$$C_{Na^+} = C(\alpha_1 + \alpha_1\alpha_2 + \ldots + \alpha_1\alpha_2\ldots\alpha_n).$$

La valeur de α déterminée expérimentalement est

$$\alpha = \frac{C_{Na^+}}{C_{Na}} = \frac{\alpha_1 + \alpha_1\alpha_2 + \ldots + \alpha_1\alpha_2\ldots\alpha_n}{n}. \qquad \text{(IV)}$$

En combinant les relations (II), (III) et (IV) nous obtenons

$$\Delta T = KC(1 + n\alpha). \qquad \text{(V)}$$

Si nous remplaçons la concentration molaire C par la concentration C′ exprimée en grammes par litre, la relation (V) devient

$$\Delta T = \frac{KC'}{M}(1 + n\alpha). \qquad \text{(VI)}$$

Donc, si l'on ne tient pas compte de α, la valeur de la masse molaire déterminée par tonométrie est une valeur moyenne définie par

$$\overline{M} = \frac{KC'}{\Delta T}.$$

La masse molaire vraie est donnée par

(VII) $$M = \overline{M}(1 + n\,\alpha).$$

Nous groupons ci-dessous les valeurs ainsi obtenues :

	C′ (g/l)	$\overline{M}$	α
NaHm (mélange de différentes tailles).....	20	185 ± 15	0,65 ± 0,03
NaHm < 25 nm...........................	15	160 ± 10	0,75 ± 0,03

En fait, la relation (VII) montre que, pour déterminer M, il faut, d'une part, connaître α et d'autre part, le nombre n d'ions sodium fixés sur une mole d'humate. Mais nous pouvons déterminer M et n par recoupement de deux méthodes : connaissant la capacité d'échange, nous en déduisons la masse m de la « particule élémentaire » sur laquelle est fixé un atome de sodium : elle est l'inverse de la capacité d'échange. La masse molaire est alors un multiple de cette « masse élémentaire »

(VIII) $$M = nm.$$

D'autre part, d'après (VII) nous avons $M = \overline{M}(1 + n\,\alpha)$.

On porte sur un diagramme (M, n) la variation de ces deux fonctions; l'abscisse du point d'intersection donne m qui doit être un nombre entier si l'humate étudié est monodispersé. La figure est un exemple d'un tel diagramme pour les plus fines particules. Nous portons également le domaine d'incertitude dû aux erreurs expérimentales que comportent les mesures de $\overline{M}$, m et α.

Nous constatons sur la figure que la valeur la plus probable pour n est 2, ce qui, compte tenu de la capacité d'échange, donne une masse molaire de 380 ± 12 pour des particules d'humate inférieures à 25 nm.

Nous cherchons actuellement à confirmer ce résultat par dosage en milieu ammoniacal anhydre de l'anion humique correspondant.

(*) Séance du 24 janvier 1972.

(1) H. Brusset et C. Martin-Lefèvre, *Science et Technique*, 98, 1967, p. 220-230.
(2) R. L. Wershan, P. J. Burcar, C. L. Sutula et B. J. Wiginton, *Science*, 157, 1967, p. 1429-1431.
(3) P. Bessot, *Thèse Doct. Pharm. État.*, Nancy, 1965.
(4) C. Duval, *Traité de microanalyse minérale*, I, Presses Scientifiques Intern., Paris, 1954.
(5) B. R. Y. Iyengar, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 73, 1954, p. 789.
(6) A. Wilson, L. Bini et R. Hostader, *Anal. Chem.*, 33, 1961, p. 135.
(7) G. Mantaudo et F. Romano, *Chimica Industr.*, 47, (3), 1965, p. 305.

Laboratoire de Chimie minérale,
Faculté des Sciences,
Ile du Saulcy, 57-Metz, Moselle.

CRISTALLOCHIMIE. — *Affinement de la structure cristalline de* $KH_5(PO_4)_2$ *par diffraction neutronique.* Note (*) de MM. **Étienne Philippot** et **Maurice Maurin**, présentée par M. Jean Wyart.

$KH_5(PO_4)_2$ cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace $P\,2_1/c$, avec les paramètres : $a = 7{,}849$; $b = 10{,}688$; $c = 9{,}557$ Å et $\beta = 114{,}35^o$ avec $Z = 4$.
L'affinement de la structure par diffraction neutronique a confirmé l'existence de liaisons hydrogène fortes, en particulier un pont oxygène de longueur 2,422 Å avec des longueurs O—H...O de 1,174 et 1,252 Å.

Une étude récente de la structure cristalline de $KH_5(PO_4)_2$ par diffraction X [1] a montré l'existence de liaisons hydrogène très fortes (en particulier une distance O—O de 2,405 Å). Il nous a paru indispensable de localiser avec précision les 5 atomes d'hydrogène du motif; quatre d'entre eux avaient été situés approximativement dans l'étude précédente.

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre automatique à quatre cercles avec la longueur d'onde $\lambda = 1{,}2851$ Å. Le cristal, sous forme d'une sphère de 3 mm de diamètre, était orienté suivant son axe *b*.

Tableau I

Atome	*x*	*y*	*z*
K	0,7912	0,3765	0,3610
P_1	0,3531	0,2255	0,2119
P_2	0,8897	0,0703	0,2711
O_1	0,1467	0,2172	0,1098
O_2	0,4592	0,2886	0,1246
O_3	0,4250	0,0881	0,2483
O_4	0,4036	0,2991	0,3578
O_5	0,7756	—0,0033	0,1211
O_6	0,0812	0,0032	0,3455
O_7	0,9167	0,1991	0,2167
O_8	0,7915	0,0750	0,3760
H_1	0,0338	0,2118	0,1714
H_2	0,4349	0,2575	0,0201
H_3	0,5626	0,0789	0,3020
H_5	0,2917	0,4195	0,3678
H_6	0,1294	0,9759	0,4545

Après trois cycles d'affinement isotrope avec les positions des atomes de K, P et O de l'étude précédente, une sommation de séries de différences de Fourier tridimensionnelles a permis de localiser les cinq hydro-

gènes du motif. Trois autres cycles d'affinement isotrope avec l'ensemble des atomes ont conduit à un coefficient R = 0,138.

Nous avons alors fait intervenir un paramètre d'extinction isotrope suivant l'approximation développée par Zachariasen [2] et mise en pratique par Coppens et Hamilton [3]. Après trois nouveaux cycles d'affinement, le coefficient de reliabilité a convergé vers R = 0,083.

En conservant ce paramètre d'extinction isotrope et en considérant l'agitation thermique anisotrope des atomes, un affinement supplémentaire a fait converger le coefficient de reliabilité vers une valeur R = 0,025.

TABLEAU II

	O—H (Å)	O...H (Å)	O—H—O (Å)	< O—H...O (°)
P_1—O_2—H_2...O_4	0,994 (5)	1,586 (4)	2,579 (3)	176,6 (3)
P_1—O_3—H_3...O_8	0,991 (5)	1,638 (5)	2,624 (3)	173,4 (3)
P_2—O_7—H_1...O_1	1,174 (4)	1,252 (4)	2,422 (3)	173,0 (3)
P_2—O_5—H_5...O_4	1,009 (5)	1,583 (4)	2,592 (3)	177,5 (3)
P_2—O_6—H_6...O_8	0,994 (5)	1,574 (5)	2,567 (3)	176,6 (4)

Dans un dernier stade, nous avons fait intervenir un paramètre d'extinction anisotrope [[2], [3]]. On peut classer les cristaux en deux types extrêmes : dans le premier, l'extinction est dominée par la désorientation moyenne de la mosaïque (type I), dans le deuxième par la dimension moyenne des particules (type II). Un essai d'affinement dans chaque type nous a conduits, pour les 610 réflexions non nulles enregistrées, à des coefficients de reliabilité de R = 0,019 (type I) et R = 0,021 (type II). On peut donc conclure que la désorientation moyenne de la mosaïque est prépondérante dans notre cas. Le tableau I rassemble les paramètres atomiques finaux issus de l'affinement anisotrope de type I. Le tableau II rassemble les grandeurs caractéristiques des liaisons hydrogène (avec les écarts types entre parenthèses) : longueur de chaque liaison O—H, des ponts oxygène O—H—O et grandeur des angles O—H...O.

Cette étude par diffraction neutronique a donc permis de préciser les grandeurs caractéristiques des liaisons hydrogène que l'étude par diffraction X avait permis d'envisager.

Les deux groupements orthophosphate sont bien liés par une liaison hydrogène courte, ce qui est en faveur de l'existence du groupement anionique $H_5(PO_4)_2^-$.

Cette liaison ne peut être considérée comme symétrique bien qu'elle présente un atome d'hydrogène plus proche d'une position centrale entre deux atomes d'oxygène que dans le cas d'autres orthophosphates acides tels que $NH_4H_2PO_4$ [4] et KH_2PO_4 [5].

M. le Professeur Bertaut nous a permis d'effectuer les mesures par diffraction neutronique au sein de son Service, MM. P. Richard et Tranqui Duc nous ont donné leurs conseils et R. Roudault son aide dans la phase expérimentale.

(*) Séance du 17 janvier 1972.

([1]) E. Philippot et O. Lindqvist, *Acta Chemica Scandinavica*, 25, 1971, p. 512.
([2]) W. H. Zachariasen, *Acta Cryst.*, 16, 1963, p. 1139; 23, 1967, p. 558; A, 24, 1968, p. 212; A, 24, 1968, p. 421; A 25, 1969, p. 102.
([3]) P. Coppens et W. C. Hamilton, *Acta Cryst.*, A, 26, 1970, p. 71.
([4]) L. Tenzer, B. C. Frazer et R. Pepinsky, *Acta Cryst.*, 6, 1953, p. 273.
([5]) B. C. Frazer et R. Pepinsky, *Acta Cryst.*, 6, 1953, p. 273.

Laboratoire de Chimie minérale C,
Université des Sciences et Techniques
du Languedoc,
place Eugène-Bataillon,
34-*Montpellier,*
Hérault.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les préparations de* Ba_3N_2 *et d'une phase de type* $BaSiN_2$. Note (*) de MM. **Jean Gaudé** et **Jean Lang**, présentée par M. Georges Champetier.

Ba_3N_2 ne peut être obtenu directement à partir des éléments. L'excès de baryum métallique qui souille le produit n'est nitruré que par une action prolongée de l'azote après broyage du produit brut initialement formé. Au cours de cette nitruration complémentaire, une partie de l'azote est capable, par hydrolyse, de fournir de l'hydrazine. Ba_3N_2 et Si_3N_4 réagissent facilement à 1000°C pour conduire à une phase $BaSiN_2$ existant dans un très large domaine de composition.

La préparation du nitrure de baryum par action de l'azote sur le métal est connue depuis longtemps [1], mais ses conditions sont restées assez imprécises à cause des divergences qu'on peut relever entre différents auteurs. Maquenne [1], Guntz et Benoît [2] avaient montré que le nitrure ainsi préparé contient encore du métal et, dans certaines publications récentes, on admet que la nitruration du baryum par l'azote à une température suffisante donne rapidement Ba_3N_2 pur [[3], [4]]. Nous avons repris l'étude de ce produit qui a été aussi obtenu récemment par action de l'ammoniac sur BaO [5].

La préparation de Ba_3N_2 est analogue à celle du nitrure de strontium et a été effectuée dans le même appareil [6]. Elle n'en diffère pratiquement que par la température de distillation du métal. Celui-ci commence à réagir avec l'azote vers 300°C mais on n'obtient jamais un produit pur même si l'on prolonge la réaction pendant plusieurs jours, à des températures comprises entre 700 et 960°C. L'analyse chimique montre que la teneur en azote dosable comme ammoniac après hydrolyse — de 4,8 à 5,8 % dans nos expériences — est inférieure à la valeur théorique 6,36 %. Nous avons vérifié que ce nitrure brut contient encore du métal; il colore en bleu l'ammoniac liquide et dans les cas les plus favorables donne les résultats d'analyse suivants :

$$Ba = 93,77\ \%, \qquad N\ \text{ammoniacal} = 5,85\ \%.$$

La purification de ce produit par élimination du métal est pratiquement impossible, nous avons donc cherché à obtenir une nitruration complète en soumettant le produit broyé à une nouvelle action de l'azote.

Dans l'intervalle de température compris entre 900 et 1000°C, la volatilité importante du nitrure entraîne des pertes considérables, de plus l'action corrosive qu'il exerce sur la plupart des matériaux, empêche d'obtenir un produit pur. On observe d'ailleurs, dès 950°C, la fusion du solide qui, après refroidissement, forme sur les parois des nacelles, une croûte très adhérente de substance amorphe.

Pour les températures inférieures à 900°C, particulièrement vers 650 à 700°C, on observe une absorption d'azote dont le résultat varie selon que le système est exempt ou non d'oxygène. Nous avons opéré avec des nitrures exempts d'oxyde, soigneusement dégazés et de l'azote obtenu par dissociation de NaN_3. On observe assez rapidement un gain de masse qui peut correspondre au déficit d'azote déterminé sur le nitrure brut. Cependant, la totalité du gaz fixé ne se retrouve pas sous la forme N^{3-} des nitrures ioniques habituels fournissant de l'ammoniac par hydrolyse. Avec un nitrure brut à 5,31 % d'azote dont la masse a augmenté de 1,07 % après trois jours, on ne retrouve à l'analyse que 5,46 % d'azote ammoniacal au lieu des 6,31 % attendus. Si l'on prolonge l'expérience pendant quelques jours, en l'entrecoupant de broyages afin de favoriser les contacts solide-gaz, la teneur en azote ammoniacal croît lentement pour atteindre des valeurs voisines de la valeur théorique par exemple 6,35 % après douze jours au lieu de 6,36 %. Il ne semble pas cependant dans l'état de nos recherches que l'on puisse dégager des relations simples entre ces taux d'azote et les conditions opératoires telles que la durée ou la température. Cependant, à la différence de ce que nous avons observé pour le système Sr-N ([6]), le nitrure M_3N_2 existe et peut être obtenu pur.

L'azote fixé se trouve donc sous plusieurs états : une partie probablement adsorbée qui rend compte de la majeure partie de l'augmentation de la masse, une autre qui correspond à l'azote ionique N^{3-}, enfin une portion très petite qu'on retrouve après hydrolyse sous forme d'hydrazine; nous avions fait les mêmes observations avec le nitrure de strontium ([7]). La formation de N_2H_4 dans l'hydrolyse de Ba_3N_2 vient d'être signalée d'autre part ([8]).

Le nitrure de baryum ainsi obtenu est noir avec un éclat métallique. Son analyse donne les résultats suivants :

Ba_3N_2 : calculé %, Ba 93,64; N 6,36; trouvé %, Ba 92,80; N 6,35; N_2H_4 0,15.

La quantité d'hydrazine formée est si faible que la pureté du produit n'est pas, dans ce cas, sensiblement altérée.

L'analyse radiocristallographique montre que Ba_3N_2 est généralement très mal cristallisé, voire amorphe. Plusieurs diagrammes de poudre lui ont été attribués [([4]), ([9]) à ([12])] mais, sauf Ehrlich ([11]) et Goubeau ([12]), aucun auteur n'indique la teneur en azote de son produit. Voici les principales raies d'un corps contenant 5,85 % d'azote ammoniacal :

d (Å)...........	3,73	3,31	2,93	2,08	2,00	1,91	1,86	1,75
$\frac{I}{I_0}$..............	F	F	TF	mF	F	F	mF	F

Le nitrure de baryum possède les mêmes propriétés basiques vis-à-vis de Si_3N_4 que les autres nitrures des éléments du groupe II *a*. Par chauffage en tubes de silice ou d'acier inoxydable d'un mélange équimoléculaire

des nitrures de baryum et de silicium, une phase nouvelle apparaît. La réaction qu'on peut formuler :



$$Ba_3N_2 + Si_3N_4 \rightarrow 3\ BaSiN_2$$

intervient dès 750°C mais il faut opérer à 1000°C pour qu'elle soit rapide et totale.

$BaSiN_2$ est un composé jaunâtre sensible à l'humidité atmosphérique, caractérisé par un diagramme de poudre dont voici les principales raies :

d (Å).......	4,66	4,16	3,78	3,01	2,89	2,79	2,64	2,30	2,25	2,02	1,77
$\frac{I}{I_0}$..........	m	m	mF	F	TF	F	m	mF	mF	mF	F

L'étude du système Ba_3N_2-Si_3N_4 montre que ce nitrure double existe seul dans un très large domaine et possède un point de fusion inférieur à 1000°C pour des compositions voisines de 16 moles Si_3N_4 %.

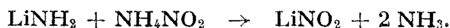
(*) Séance du 17 janvier 1972.

(1) L. Maquenne, *Ann. Chim. Phys.*, 6e série, 29, 1893, p. 215.
(2) A. Guntz et F. Benoit, *Ann. Chim.* 9e série, 19-20, 1923, p. 15.
(3) F. Dafert et R. Miklauz, *Monatsh. für Chem.*, 34, 1913, p. 1698.
(4) K. Torkar et H. T. Spath, *Monatsh. für Chem.*, 98, 5, 1967, p. 2020.
(5) A. Arbus, M. T. Fournier, J. Fournier et M. Capestan, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 751.
(6) J. Gaudé et J. Lang, *Rev. Chim. min.*, 7, 1970, p. 1059.
(7) J. Gaudé et J. Lang, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 510.
(8) K. H. Linke et K. Schroedter, *Z. Naturforsch.*, B, 26, 1971, p. 736.
(9) Y. Okamoto et J. C. Goswami, *Inorg. Chem.*, 5, 1966, p. 1281.
(10) K. H. Linke et H. Lingmann, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 366, 1969, p. 82.
(11) P. Ehrlich, W. Deissmann, E. Koch et V. Ullrich, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 328, 1964, p. 243.
(12) J. Goubeau et W. Anselment, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 310, 1961, p. 248.

Laboratoire de Chimie minérale C,
U. E. R.
Structure et Propriétés de la Matière,
avenue du Général-Leclerc,
35-Rennes-Beaulieu,
Ille-et-Vilaine.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la préparation du nitrite de lithium en milieu non aqueux.* Note (*) de MM. **Pierre Zecchini** et **Claude Devin**, présentée par M. Georges Champetier.

Les solubilités du nitrite d'ammonium et de l'amidure de lithium dans l'ammoniac liquide permettent la réaction



$$LiNH_2 + NH_4NO_2 \rightarrow LiNO_2 + 2\,NH_3.$$

La formation du nitrite de lithium en milieu non aqueux donne rapidement un composé très pur. L'analyse du produit obtenu a été faite par voie chimique, par analyse infrarouge et par diffraction de rayons X.

A. Préparation du nitrite d'ammonium. — La préparation du nitrite d'ammonium a été effectuée d'après la méthode décrite par Mme Larbouillat-Linemann ([1]) qui consiste à faire réagir $NaNO_2$ et NH_4Cl dans l'ammoniac liquide.

L'appareil que nous avons utilisé est représenté par la figure 1 *a*. Celui-ci est séché sous vide par O_1, puis rempli d'azote par O_4. Le courant d'azote étant maintenu (O_1 ouvert), le volume nécessaire d'ammoniac liquide (50 à 60 cm^3) est condensé en C. La température du bain acétone-neige carbonique de C est ensuite abaissée à — 80°C; le vide est alors réalisé après avoir isolé C à l'aide de O_2.

La distillation de l'ammoniac de C vers A, contenant NH_4Cl (11 g) et $NaNO_2$ (14 g), est provoquée en plaçant A à — 80°C, R à — 70°C, C étant maintenu au début à — 50°C. Lorsque la distillation est terminée, la mise en atmosphère d'azote est faite par O_4.

Le courant d'azote est maintenu, le bain acétone-neige carbonique contenant A est retiré. Au cours du réchauffement de l'ammoniac liquide, la dissolution de NH_4Cl et de $NaNO_2$ a lieu. Celle-ci peut être favorisée par agitation. La solution dans A étant parfaitement limpide, le courant du fluide réfrigérant de R est coupé et sous courant d'azote par O_4, l'ammoniac est chassé. Le résidu solide est alors débarrassé totalement de NH_3 restant par élimination sous vide. Cette élimination est contrôlée par M.

Sous courant d'azote par O_4, A et R sont séparés de l'appareillage : A est placé dans une enceinte d'air chaud à + 80°C et R est refroidi à — 30°C. La sublimation de NH_4NO_2 se fait alors sous vide (*fig.* 1 *b*). NH_4NO_2 sublimé se dépose dans la partie inférieure de R. La masse de NH_4NO_2 est déterminée par pesée de A avant et après sublimation. Le rendement moyen est de l'ordre de 20 %.

B. Préparation du nitrite de lithium. — A est remplacée par l'ampoule à réaction B (*fig.* 1 *c*) contenant 80 à 90 % de la quantité stœchiométrique de $LiNH_2$ puis, sous courant d'azote par O_5, l'ensemble (B + R) est replacé dans l'appareillage initial. Une condensation en C, puis une distillation d'environ 20 cm³ d'ammoniac de C vers B sont effectuées dans les mêmes conditions que précédemment.

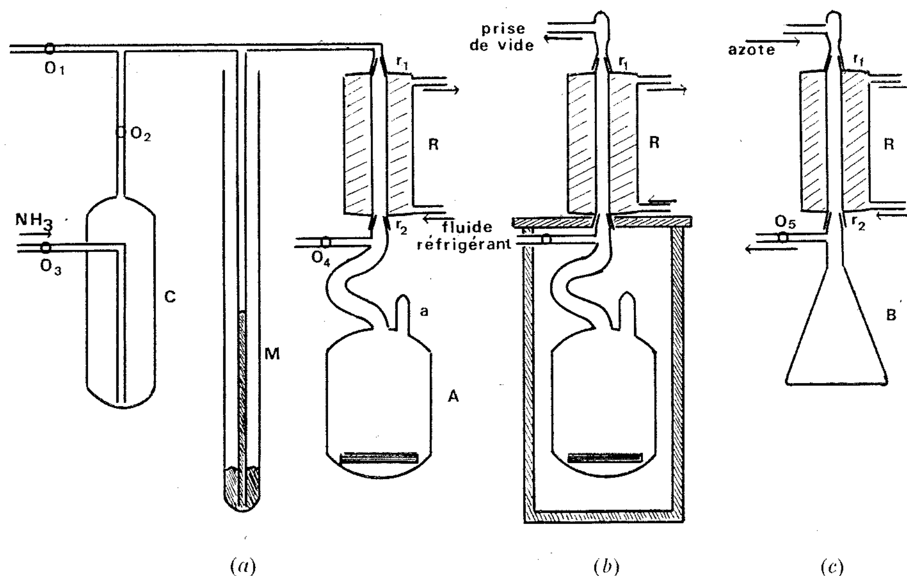


Fig. 1

L'ammoniac liquéfié dans R entraîne le nitrite d'ammonium dans B. La solution obtenue en B est parfaitement limpide.

L'ammoniac est ensuite laissé à évaporer puis est éliminé sous vide lorsque la solution devient trop visqueuse. B est maintenue vers — 30°C au cours de ces opérations. Une sublimation sous vide, B étant placée à + 80°C, permet d'éliminer NH_4NO_2 en excès.

Le rendement de cette préparation est de 100 % par rapport à la quantité de $LiNH_2$ introduite.

Le nitrite de lithium, très sensible à l'humidité, est récupéré sous boîte à gants puis conservé en tube scellé.

Les gaz utilisés au cours des manipulations ont été préalablement desséchés : l'azote sur de l'anhydride phosphorique, l'ammoniac sur de l'hydroxyde de potassium en pastilles.

C. ANALYSE PAR VOIE CHIMIQUE, INFRAROUGE ET ÉTUDE PAR DIFFRACTION DE RAYONS X DU COMPOSÉ OBTENU. — L'analyse par voie chimique du nitrite de lithium préparé dans l'ammoniac liquide donne les résultats suivants :

Li	% expérimental obtenu par dosage gravimétrique	13,01
	% théorique	13,10
N	% expérimental obtenu suivant la méthode de Dewarda	26,09
	% expérimental obtenu par dosage manganimétrique	26,39
	% théorique	26,44

L'étude infrarouge faite sur un appareil « Beckman » type IR 10 montre la présence des bandes d'absorption de l'anion NO_2^- aux nombres d'onde

$$\nu_1 = 1346 \text{ cm}^{-1}, \quad \nu_2 = 842 \text{ cm}^{-1}, \quad \nu_3 = 1272 \text{ cm}^{-1}.$$

Les bandes d'absorption aux nombres d'onde ν_2 et ν_3 ne sont visibles que pour une concentration en nitrite de lithium dans le bromure de potassium supérieure à 4 %.

L'étude par diffraction de rayons X a été faite sur un générateur « Siemens » type « Kristalloflex » 2 à anticathode de cuivre. La circonférence de la chambre utilisée est de 360 mm. Le nitrite de lithium est placé en tube scellé en verre de Lindemann de 0,3 mm de diamètre. Les distances interréticulaires notées dans le tableau ci-après correspondent à des distances moyennes déduites de plusieurs mesures, le système cristallin du nitrite de lithium n'ayant pu être déterminé.

l (mm)	*d* (Å)	Intensité	*l* (mm)	*d* (Å)	Intensité
24,25	7,29	ff	81,73	2,20	f
34,62	5,12	ff	87,57	2,06	ff
49,30	3,60	f	92,73	1,95	ff
51,30	3,47	ff	93,33	1,94	ff
54,87	3,24	FF	102,58	1,78	ff
59,00	3,02	F	103,60	1,76	ff
60,46	2,95	FF	106,06	1,72	ff
68,77	2,60	M	112,79	1,63	ff
71,05	2,52	M	116,00	1,58	ff
72,46	2,47	f	119,10	1,55	ff
78,46	2,29	M			

FF : très forte; F : forte; M : moyenne; f : faible; ff : très faible.

Ces distances interréticulaires sont totalement différentes de celles données par la fiche A. S. T. M. n° 12.543 (*fig.* 2 *b*). Il semble que cette fiche corresponde au dioxyde (double) lithium-nickel (III) : $LiNiO_2$ et non à $LiNO_2$ [2].

Un échantillon de nitrite de lithium, préparé par double décomposition en solution aqueuse de nitrite d'argent et de chlorure de lithium, et contenant environ 98 % de nitrite de lithium, a fourni un diagramme identique à celui représenté par la figure 2 *a*.

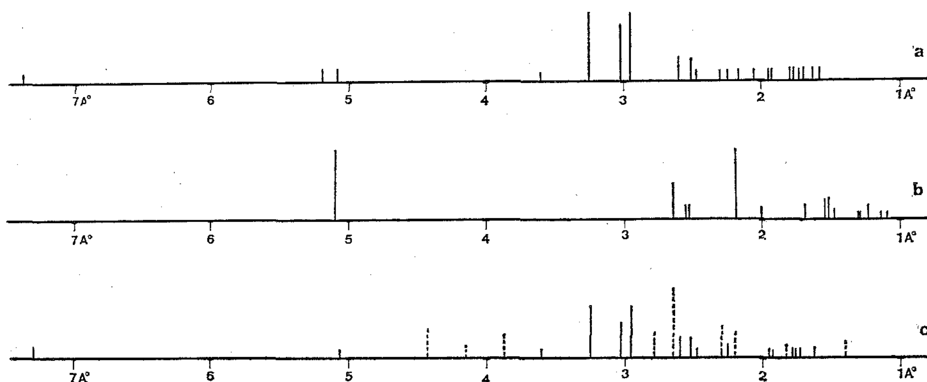


Fig. 2

(*a*) $LiNO_2$ préparé par voie aqueuse et dans NH_3 liquide.

(*b*) $LiNO_2$ fiche A. S. T. M. nº 12.543.

(*c*) $LiNO_2$ apparaissant dans le mélange résiduel de la réaction $Li_3N + NO$.

Au cours de l'étude de l'action de l'oxyde d'azote (II) sur le nitrure de lithium [3], la formation de nitrite de lithium avait été mise en évidence par voie chimique et analyse infrarouge. Le mélange résiduel de cette réaction donne le diagramme représenté par la figure 2 *c*. Les raies identifiées, notées en traits discontinus correspondent au nitrure de lithium et à l'oxyde de lithium. Les raies supplémentaires, notées en traits pleins, s'identifient à celles du diagramme représenté par la figure 2 *a*.

Ces résultats montrent donc que le diagramme 2 *a* correspond au spectre de diffraction du nitrite de lithium.

(*) Séance du 17 janvier 1972.

(1) Mme L. Larbouillat-Linemann, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 902.
(2) O. R. N. L., 1667.
(3) P. Zecchini et C. Devin, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 706.

Laboratoire de Chimie générale
et minérale,
1er cycle,
Faculté des Sciences-La Bouloie,
route de Gray,
25-Besançon, Doubs.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Calcul empirique des déplacements chimiques dans le tétrachlorure de carbone en série dioxannique. Effet des groupements méthyle sur les protons du cycle.* Note (*) de MM. **Pierre Maroni, Louis Cazaux, Jean-Pierre Gorrichon, Pierre Tisnès** et **Jean-Gérard Wolf**, présentée par M. Georges Champetier.

Les déplacements chimiques des protons du dioxanne-1.3 et les variations de la constante d'écran sous l'influence de groupements méthyle en diverses positions, sont déduits d'un calcul empirique simple. Dans la plupart des cas, ces effets sont du même ordre de grandeur que ceux déjà constatés en série cyclohexanique. Pour des molécules très substituées, un écart significatif entre valeurs calculées et observées est interprété par une déformation notable de la chaise dioxannique.

Des études antérieures portent sur les enchaînements Me—C—C—H et Me—C—C—C—H en séries cyclohexanique [(1), (2), (3), (8)], pyrazolinique (4) et dioxannique [(5), (6)]. Le calcul des déplacements chimiques par les formules théoriques s'étant révélé peu convaincant [(3), (4)], nous étendons ici, à tous les protons du cycle, une méthode empirique fondée sur le principe d'additivité [(1), (6), (7)]. Nous déterminons ainsi les déplacements chimiques des protons dans des dioxannes diversement substitués; les écarts entre valeurs observées et calculées pouvant rendre compte des déformations de la molécule.

Déplacements chimiques de référence dans le dioxanne-1.3. — On ne peut atteindre ces valeurs qu'à basse température (solvant : $CFCl_3$, CD_3COCD_3) et les moyennes $1/2\,(a+e)$ ne recoupent pas celles obtenues à température ambiante dans le tétrachlorure de carbone. Nous les calculons, par différence, à partir de dioxannes méthylés (le nombre et la position de ces substituants apparaissant dans le tableau I) et nous donnons ci-après les déplacements chimiques de référence ($D = \delta.10^6$) avec, entre parenthèses, les composés ayant servi à les déterminer :

$$D_{2e} = 4{,}91 \quad \text{et} \quad D_{2a} = 4{,}52 \quad (3\,B - 11\,B);$$
$$D_{4e\ \text{ou}\ 6e} = 4{,}03 \quad \text{et} \quad D_{4a\ \text{ou}\ 6a} = 3{,}57;$$
$$D_{5e} = 1{,}28 \quad \text{et} \quad D_{5a} = 2{,}03 \quad (2\,B - 11\,B - 30\,B).$$

Effets des substituants. — Ils sont déduits de comparaisons entre un minimum de dioxannes-1.3 (tableau I) et les incréments correspondants sont rassemblés dans le tableau II (un signe + indique un blindage).

Effet α. — C'est celui d'un méthyle sur le proton géminé. Il est remarquablement faible ($-0{,}04$ à $+0{,}02.10^{-6}$) quelle que soit la position du substituant alors que dans le cyclohexane cet effet est de l'ordre de $+0{,}18.10^{-6}$.

TABLEAU I

Calcul des incréments

R N°...	2 B	3 B	5	9 A	9 B	10 A	10 B	11 B	14 B	16 B	23 B	30 B
1.......	Me	–	Me	Me	Me	–	–	–	Me	–	Me	Me
2.......	–	–	Me	–	–	–	–	–	–	–	–	Me
3.......	–	Me	–	–	–	Me	Me	Me	Me	Me	Me	Me
4.......	–	–	–	–	–	–	–	–	Me	Me	–	–
5.......	–	–	–	–	Me	Me	–	–	–	–	–	–
6.......	–	–	–	Me	–	–	Me	–	–	–	–	–
7.......	–	–	–	–	–	–	–	Me	–	Me	Me	Me
8.......	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Litt.....	(12)	(12)	(11)	(13)	(13)	(13)	(13)	(10)	(13)	(13)	(6a)	(10)

R N°...	22 B	30 A	36 B	42 A	51 B	53 B
1.......	Me	Me	Me	Me	Me	Me
2.......	–	Me	–	–	–	–
3.......	Me	Me	Me	Me	Me	Me
4.......	–	–	–	–	Me	Me
5.......	–	–	Me	Me	Me	Me
6.......	–	–	–	Me	–	Me
7.......	–	–	–	–	Me	Me
8.......	Me	Me	Me	Me	Me	–
Litt.....	(10)	(10)	(6a)	(10)	(11)	(11)

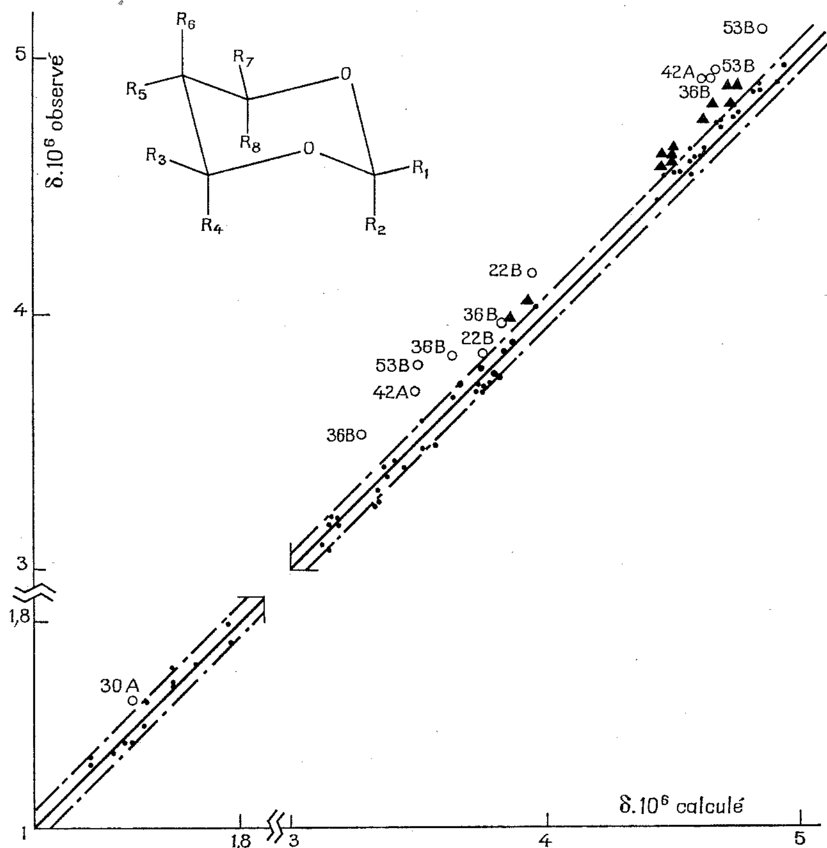
TABLEAU II

Effets des substituants ($\Delta\sigma = -\Delta\delta.10^6$)

	Effet	Me/H	*e/a*	*a/e*	*e/e*	*a/a*	Litt.
β	Dioxanne......	5/4	+0,46	+0,32	+0,11	—0,20	–
		4/5	+0,38	+0,10	—0,09	—0,17	–
	Cyclohexane....	–	+0,37	–	+0,02	—0,18	(8)
	Cyclohexanol...	–	+0,46	+0,40	+0,28	—0,19	(1)
γ	Dioxanne......	4/2	—0,03	+0,22	+0,02	—0,17	–
		2/4	—0,03	+0,16	+0,03	—0,20	–
		4/6	—0,01	+0,17	+0,05	—0,11	
	Cyclohexane....	–	–	–	–	—0,13 —0,23	(2)
	Cyclohexanol...	–	—0,02	—0,08	+0,01	—0,18	(1)
δ	Dioxanne......	5/2	+0,09	+0,02	+0,02	+0,02	–
		2/5	+0,05	+0,03	+0,05	+0,20	–
	Cyclohexanol...	–	+0,05	–	–	–	(1)

Effet β. — Il se manifeste quand un méthyle axial ou équatorial agit sur un des protons adjacents. Les valeurs obtenues en séries dioxannique et cyclohexanique sont comparables (tableau II). L'influence des oxygènes paraît donc peu marquée, sauf pour Me_{4a}/H_{5e} par suite des interactions du méthyle-4 axial et des hydrogènes syn-axiaux. La grande différence

observée entre les valeurs de la troisième colonne et celles des deux premières, pour des angles dièdres Me—C—C—H voisins de 60°, ne peut être expliquée sur la seule base des effets d'anisotropie des susceptibilités magnétiques des liaisons.



Effet γ. — Comme le précédent, il dépend peu de la présence des oxygènes dans le cycle. Il faut signaler comme Delmau ([5]) la forte valeur par rapport aux méthylcyclohexanols, des interactions *a/e* de ce type.

Effet δ. — Le seul blindage important correspond à l'influence du méthyle-2 axial sur le proton-5 axial. Il pourrait résulter d'une modification de l'effet des orbitales des oxygènes, qui s'écarteraient par suite d'un aplatissement du cycle (partie O—C—O), provoqué par l'interaction du méthyle-2 avec les hydrogènes syn-axiaux en 4 et 6.

Calcul des déplacements chimiques dans les dioxannes méthylés. — A partir des incréments $\Delta\sigma$ déterminés ci-dessus, nous écrirons : $\delta_{\text{calc}}.10^6 = D - \sum \Delta\sigma$. La comparaison avec les δ_{obs} est satis-

faisante (*cf.* courbe). On met cependant en évidence 24 points (sur 87) présentant un $\Delta\delta > 0{,}10 . 10^{-6}$. Certains peuvent être expliqués par des conformations chaise fortement déformée ou croisée [(7), (9), (10)]. D'autres (12 points notés d'un triangle sur la courbe) appartiennent à des dioxannes possédant des interactions gauches du type Me_4—Me_5/H. Un calcul plus élaboré, tenant compte de telles interactions, fera l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 17 janvier 1972.

(1) E. L. ELIEL, M. H. GIANNI, T. H. WILLIAMS et J. B. STOTHERS, *Tetrahedron Letters*, 1962, p. 741.
(2) H. BOOTH, *Progress in NMR spectroscopy*, Pergamon Press, Oxford, 5, 1969, p. 231-381.
(3) R. P. ZÜRCHER, *Progress in NMR spectroscopy*, Pergamon Press, Oxford, 2, 1967, p. 205-257.
(4) J. ELGUERO, A. FRUCHIER et R. GIL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4403.
(5) J. DELMAU, J. C. DUPLAN et M. DAVIDSON, *Tetrahedron*, 24, 1968, p. 3939.
(6) (*a*) P. MARONI, P. TISNES et J. P. GORRICHON, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1817; (*b*) P. MARONI, J. P. MAFFRAND et J. P. GORRICHON, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 740; (*c*) P. MARONI, L. CAZAUX, J. P. GORRICHON, P. TISNES, J. P. MAFFRAND et Y. DERBALI, *Bull. Soc. chim. Fr.*, bimensuel nº 11 *b*, 1970, p. 92.
(7) G. M. KELLIE et F. C. RIDDEL, *J. Chem. Soc.*, (B), 1971, p. 1030.
(8) A. SEGRE et J. I. MUSHER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 706.
(9) K. PIHLAJA, *Suomen Kemistilehti*, B, 42, 1969, p. 74.
(10) P. MARONI et J. P. GORRICHON, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
(11) K. PIHLAJA et P. ÄYRÄS, *Acta Chem. Scand.*, 24, 1970, p. 531.
(12) J. DELMAU, J. C. DUPLAN et M. DAVIDSON, *Tetrahedron*, 23, 1967, p. 4371.
(13) Résultats personnels non publiés.

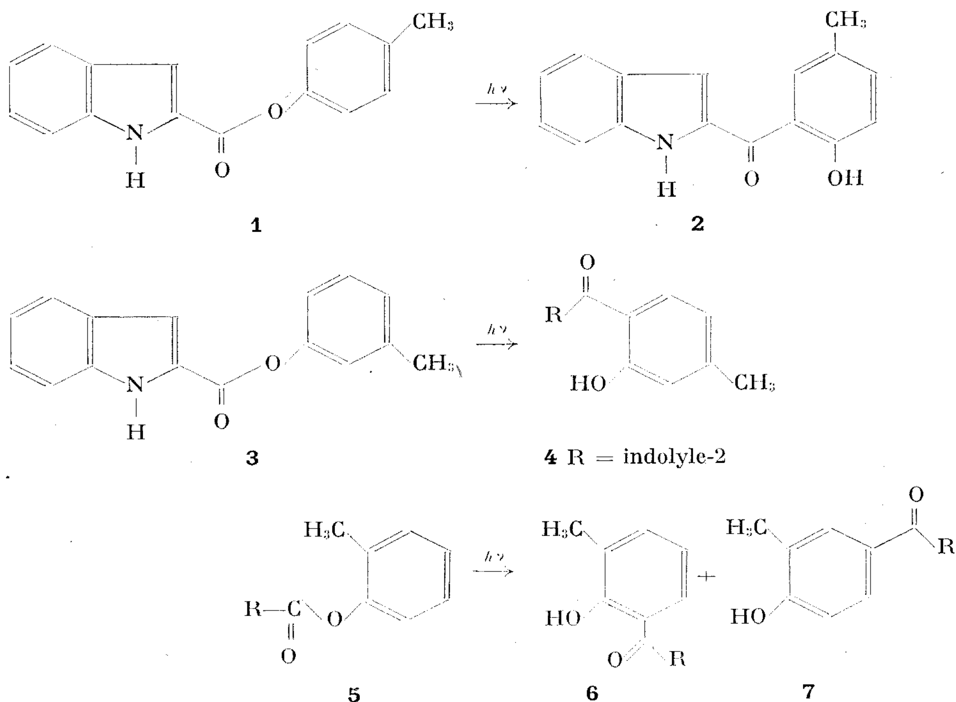
Laboratoire de Synthèse
et Physicochimie organique,
U. E. R. de Chimie organique,
118, *route de Narbonne,*
31-*Toulouse,*
Haute-Garonne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction photochimique de Fries en série indolique*. Note (*) de M. **Claude Thal**, Mme **Denise Papacosta** et M. **René Beugelmans**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Divers esters arylés de l'acide indole-2 carboxylique **1**, **3**, **5** ainsi que l'ester **9** en série pyridinique donnent, par un réarrangement photochimique, les hydroxy-arylcétones correspondants : **2**; **4**; **6** + **7** et **10** + **11**.

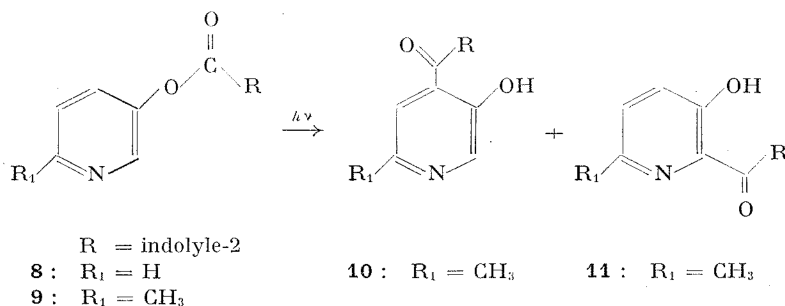
La réaction photochimique de Fries [(1), (2), (3)] intensivement étudiée [(4), (5), (6)] est un réarrangement de type radicalaire au cours duquel le reste acyle d'un ester arylique migre en ortho ou para sous l'influence de la lumière ultraviolette. Cette réaction n'a été que très récemment appliquée aux esters en série hétérocyclique (pyridine) (7). La présente Note rapporte les résultats obtenus avec des esters hétérocycliques plus complexes appartenant à la série indolique.

L'ester indolique du *p*-crésol **1** (F 165°) en solution éthanolique à 1 % est irradié par une lampe « Hanau » Q 81 dont la lumière n'est pas filtrée; le déroulement de la réaction est suivi par chromatographie sur couche mince. Après achèvement de la réaction et diverses séparations par chromatographie (sur colonne et couche mince préparative) la cétone **2** (F 176-178°), résultant de la transposition du radical indole-carbonyle en ortho, seule position libre, est isolée avec un rendement de 60 %.



L'ester indolique du métacrésol **3** (F 111°), irradié dans les mêmes conditions, livre comme produit principal **4** (F 141°; Rdt 30 %) résultant de la migration en ortho du radical indole-carbonyle, à l'exclusion de deux autres produits prévisibles qui auraient résulté de la migration en ortho prime et en para; en revanche, l'ester de l'orthocrésol **5** conduit aux deux produits prévisibles, à savoir **6** (F 161°; Rdt 55 %) provenant de la migration en ortho et **7** (F 156°; Rdt 30 %) résultant de la migration en para du radical indole-carbonyle.

Les rendements satisfaisants de cette première série d'expériences et le fait que de nombreux alcaloïdes indoliques vers lesquels cette réaction peut fournir une voie d'accès comportent un second atome d'azote nous ont incités à étudier les esters **8** et **9** qui présentent la particularité de comporter deux systèmes hétérocycliques : la pyridine et l'indole. L'ester **8** (F 135°) irradié dans les mêmes conditions expérimentales que celles utilisées ci-dessus n'a pas fourni de produit de transposition.



L'emploi d'autres solvants : acétonitrile, méthanol, ou de conditions différentes : lampe basse pression, n'a pas permis non plus d'obtenir les produits espérés. Au contraire, l'homologue supérieur **9**, irradié par une lampe haute pression au sein de l'acétonitrile conduit aux deux produits résultant de la transposition sur les positions ortho et ortho prime disponibles sur le cycle pyridine. Le rendement en **10** (F 145°) est de 25 % et en **11** (F 209°) de 12 % environ.

Ainsi donc, la réaction photochimique de Fries est applicable à des esters complexes en série hétérocyclique, et permet d'accéder, avec des rendements intéressants, aux cétones hétérocycliques **2**, **4**, **6**, **7**, **8** et **11** dont la préparation par les méthodes classiques de la chimie serait difficile. Cette réaction peut être mise à profit pour élaborer des synthèses nouvelles dans le domaine des produits naturels.

(*) Séance du 24 janvier 1972.

(1) J.-C. Anderson et C. B. Reese, *Proc. Chem. Soc.*, 1960, p. 217.
(2) H. Kobsa, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 2293.
(3) J.-C. Anderson et C. B. Reese, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 1781.

(4) V. I. STENBERG, in *Organic Photochemistry*, publié sous la Direction de O. L. CHAPMAN, M. Decker éd., New-York, 1967, p. 127.

(5) J. BELLUS et R. HRDLOVIC, *Chem. Rev.*, 1967, p. 599.

(6) H. GILBERT, Specialist Periodical Reports. *Photochemistry*, The Chemical Society, 1, 1969, p. 299.

(7) M. T. LE GOFF et R. BEUGELMANS, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

(8) Les produits nouveaux décrits dans cette Note ont des analyses centésimales ou des spectres de masse satisfaisants; les structures sont établies par les méthodes spectrales : spectrographie infrarouge, ultraviolette, de résonance magnétique nucléaire.

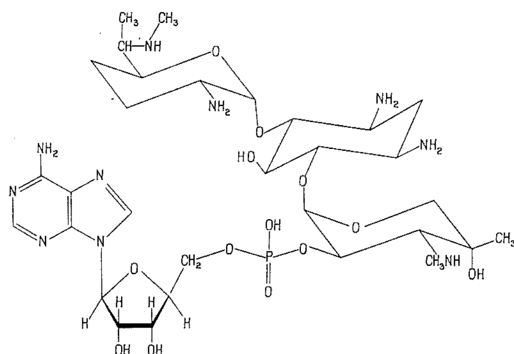
Institut de Chimie des Substances naturelles,
C. N. R. S.,
91-*Gif-sur-Yvette, Essonne.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *L'adényl-gentamycine* C_1 : *un dérivé de la gentamycine inactivée par des bactéries porteuses d'un* R-*facteur*. Note (*) *de* M. **François Le Goffic** et Mlle **Martine Chevereau**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Une adényl-gentamycine, produit d'inactivation de la gentamycine C_1, a été obtenue par traitement de ce produit à l'aide d'extraits de bactéries devenues résistantes à cet antibiotique.

Dans le groupe des aminosides antibiotiques tels que la streptomycine, la spectinomycine ou la néomycine, la kanamycine et la paramomycine, trois sortes d'enzymes inactivantes ont été étudiées ([1]).

La famille de la gentamycine ne semblait pas être touchée par de telles réactions enzymatiques jusqu'au moment où Witchitz et Chabbert ([2])



Gentamycine C_1 adénylée

observèrent l'apparition d'une résistance transférable (R-facteur) à la gentamycine C, la gentamycine A et la kanamycine A portée par des bactéries appartenant à plusieurs espèces isolées à Paris depuis novembre 1969.

Récemment, cependant, Benveniste, Davies et coll. aux États Unis ainsi que Mitsuhachi au Japon, observèrent le même phénomène d'inactivation par adénylation ([3]) ou acétylation ([4]) de la gentamycine.

Les études entreprises dans notre Laboratoire sur l'inactivation de la gentamycine C_1 par des bactéries devenues résistantes et isolées à Paris, font l'objet de la présente publication.

La solution enzymatique est préparée à partir de colibacilles K_{12} obtenus par transfert du R-facteur à partir de Klebsielles devenues résistantes à la gentamycine (C. M. I. $\sim$ 62-128 μ g/ml). Ces bactéries sont récoltées en phase exponentielle de croissance par centrifugation. Après éclatement des membranes cellulaires par chocs osmotiques ([5]), on centrifuge et recueille le surnageant qui est ensuite utilisé dans la réaction enzymatique.

Les conditions requises pour inactiver la gentamycine C_1 sont l'adénosine triphosphate et les ions Mg^{2+}. Le pH utilisé est 8,1. Dans une expérience, 190 mg de gentamycine C_1 sont inactivés par 150 ml d'une solution contenant 1200 mg d'ATP, 1200 mg de $MgCl_2$, 6 H_2O, 600 mg de trihydroxyméthylaminométhane, 15 mg de réactif de Clealand et 50 ml de la solution enzymatique précédente. Après 12 h à 30°, on arrête la réaction enzymatique par chauffage à 80° pendant 2 mn. Par chromatographie en couche mince sur acide silicique en utilisant le mélange méthanol-ammoniaque (3/1) comme éluant, on note que le substrat a partiellement réagi. Le produit de réaction est alors séparé par chromatographie sur colonne d'acide silicique en utilisant la phase inférieure du mélange chloroforme-isopropanol-ammoniaque (2/1/1) comme éluant.

Le spectre ultraviolet ($\lambda_{max} = 261$ nm, $\varepsilon = 15\,000$), la perte de l'activité antibiotique sur les bactéries résistantes et sensibles à la gentamycine et la comparaison avec un échantillon du même produit fournit par Benveniste et Davies ([3]) montrent que le produit obtenu est une adényl-gentamycine possédant probablement la structure de la figure ci-jointe.

Des expériences sont actuellement en cours en vue de déterminer la structure exacte de cette adényl-gentamycine.

(*) Séance du 20 décembre 1971.

(1) *Transferable Drug-Resistance Factor* R, edited by Susumu MITSUHASHI, University Park Press, 1971.

(2) D. CHRISTOL, A. BURE, Y. BOUSSONGANT et J. L. WITCHITZ, *La Presse Médicale*, 11, 1971, p. 467; J. L. WITCHITZ et Y. A. CHABBERT, *J. Antibiot.*, 1971, p. 137.

(3) R. BENVENISTE et J. DAVIES, *Febs Letters*, 24, 1971, p. 293.

(4) M. BRZEZINSKA, R. BENVENISTE, J. DAVIES, P. J. L. DANIELS et J. WEINSTEIN (sous presse); S. MITSUHASHI, F. KOBAYASHI et M. YAMAGUCHI, *J. Antibiot.*, 24, 1971 p. 400.

(5) N. G. NOSSAL et L. A. HEPPEL, *J. B. C.*, 241, 1966, p. 3055.

Institut Pasteur,
Service de Chimie thérapeutique,
28, rue du Docteur-Roux,
75-Paris, 15e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions d'agents électrophiles sur des complexes σ-propargyliques : Formation de γ-sultones du fer et du molybdène au moyen de l'anhydride sulfurique.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Roustan, Jean-Yves Mérour, Jean Benaïm** et **Claude Charrier**, présentée par M. Henri Normant.

Les complexes σ-propargyliques [M]—CH_2—C≡C—R (I) du fer et du molybdène réagissent avec « SO_3 dioxanne » pour conduire à des γ-sultones M—C=C (R)—SO_2—O—CH_2 (II). Les résultats obtenus au cours de la réaction de protonation des composés (I) permettent d'envisager une attaque électrophile du soufre sur la triple liaison conduisant à un complexe π-allénique zwitterionique se cyclisant par la suite en γ-sultone (II).

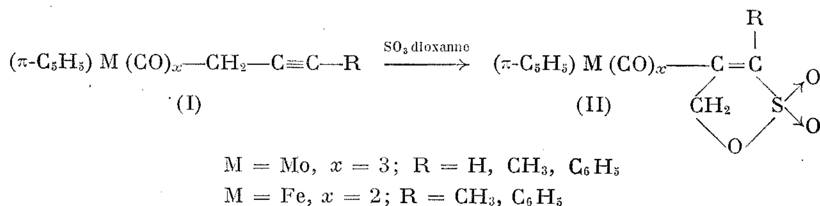
Nous avons montré qu'une triple liaison d'un complexe σ-propargylique du type [M]—CH_2—C≡C—R était susceptible d'une attaque électrophile : réaction de protonation ([1]). D'autre part, ces composés réagissent rapidement avec SO_2 [([2]), ([3])]. Récemment une étude de radiocristallographie a montré que la structure des produits de réaction avec SO_2 était une γ-sultine-2.3 insaturée ([4]). Une forme allénique avait été antérieurement proposée [([2]), ([3])] bien que les spectres RMN du proton présentent certaines anomalies pour une telle structure ([3]). Il avait été envisagé dans cette réaction une attaque électrophile du soufre sur la triple liaison ([3]). Nous avons naturellement poursuivi ce travail avec SO_3 électrophile plus puissant, il se forme des γ-sultones organométalliques.

Les premiers résultats et une proposition de mécanisme ont été communiqués ([5]).

Une publication très récente ([6]), relative à la préparation des γ-sultones et à leur mécanisme de formation, nous incite à publier rapidement nos propres résultats.

La réaction de composés σ-propargyliques (I) avec SO_3 dans le chlorure de méthylène à — 70°C conduit à un mélange très complexe.

Par contre, la réaction avec le complexe « SO_3 dioxanne » ([7]) est beaucoup plus douce, elle permet d'obtenir les γ-sultones (II) :



M = Mo, x = 3; R = H, CH_3, C_6H_5

M = Fe, x = 2; R = CH_3, C_6H_5

Le mode opératoire suivant a été utilisé : 5.10^{-3} moles du composé (I), en solution dans 30 cm³ de chlorure de méthylène à — 70°C ou 30 cm³ de dichloro-1.2 éthane à — 30°C, réagissent en moins de 2 heures avec un excès de 20 % de « SO_3 dioxanne ». Le mélange est hydrolysé par une solution saturée de carbonate de baryum, après lavage à neutralité, séchage sur $MgSO_4$ et évaporation du solvant, le résidu est recristallisé dans les mélanges chloroforme-pentane ou chlorure de méthylène-hexane. Les rendements sont de l'ordre de 40 %. Le composé (I) R = H, M = Mo, très instable utilisé brut, n'a permis d'obtenir que quelques pour-cent de sultone (II). Tous ces produits se décomposent vers 150°C.

L'analyse élémentaire correspond à l'incorporation d'une molécule de SO_3 par molécule de composé (I).

Les eaux d'hydrolyse renferment une quantité importante de composés organométalliques dont la constitution est en cours d'examen.

TABLEAU

Sultone (II)

		RMN ([a])						
		δ(CH_2)	*m*	|J|	δ(R)	*m*	|J|	δ(πC_5H_5)
Fe ($x = 2$)	CH_3 ([b])	4,95	4	2	2	3	2	5,2
	C_6H_5 ([c])	5,1	1	–	7,5	–	–	5,2
Mo ($x = 3$)	CH_3 ([d])	4,9	4	2	2,05	3	2	5,55
	C_6H_5 ([b])	5,2	1	–	7,5	–	–	5,85
	H ([d])	5,1	2	2	6,35	3	2	5,55

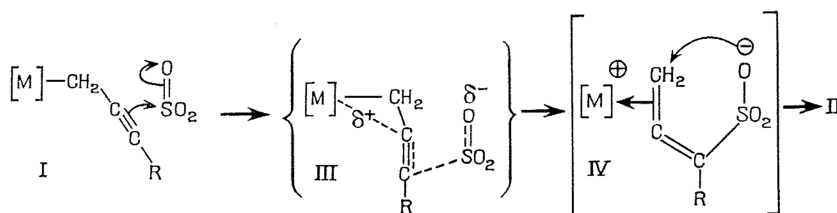
		Infrarouge ([e])		
		ν(C≡O)	ν(SO_3)	ν(C=C)
Fe ($x = 2$)	CH_3 ([b])	2 030-1980-1960	1300-1185-920	1605
	C_6H_5 ([c])	2 035-1980	1305-1165-910	1610 ([f])
Mo ($x = 3$)	CH_3 ([d])	2 040-1950 l	1300-1180-920	1590
	C_6H_5 ([b])	2 040-1960 ép-1940	1310-1300-1170 930-915	– ([f])
	H ([d])	2 040-1960 ép-1955	1310-1150-970	–

([a]) « Varian A 60 », δ en 10^{-6}, J en hertz; *m* : multiplicité, TMS Réf. interne. Solvant : ([b]) DMSO d^6; ([c]) acétone d^6; ([d]) $CDCl_3$; ([e]) « Perkin-Elmer 237 ». Solide KBr : ν (cm^{-1}), ν (C≡O) très forte; l large; ép. : épaulement, ν (SO_3) fortes, ν (C=C) faibles. ([f]) à 1590 cm^{-1}, vibration de faible intensité due au groupe C_6H_5.

Les résultats de l'étude infrarouge et RMN, présentés dans le tableau, se trouvent en accord avec ceux récemment publiés ([6]). Comparés à ceux obtenus pour les γ-sultines isologues ([3]) [formule révisée suivant ([4])], ils mettent en évidence la similitude de structure des produits de réaction

des composés (I) avec SO_2 et SO_3. Il serait toutefois possible de s'affranchir d'une telle comparaison en remarquant que, en infrarouge, pour certains des composés (II), la vibration de faible intensité, aux environs de 1600 cm^{-1}, peut être attribuée à une double liaison, tandis que les vibrations ν (SO) du groupe SO_3 peuvent correspondre à une γ-sultone (8). En RMN, la position de résonance des protons méthyléniques équivalente des composés (II) est en accord avec une structure de γ-sultone (9). La constante de couplage $|J_{H-H}| = 2$ Hz [couplage de type allylique (10)] a la même valeur pour la γ-sultone M = Mo, R = H et la γ-sultine isologue (3).

Le mécanisme que nous avons proposé (5) est identique à celui publié récemment (6).



La première étape E_1 est une attaque électrophile du soufre sur la triple liaison, concertée avec l'assistance d'une orbitale *d* pleine du métal [effet β (11), état de transition (III)], conduisant à l'intermédiaire π-allénique (IV) dans lequel le système allénique est coudé.

Cette réaction est comparable à la réaction de protonation qui nous a permis d'isoler un cation π-allénique sous forme de perchlorate (3). Dans cette réaction, la majorité de la charge positive est transférée continûment du carbone C_2 sur l'atome métallique. Il ne doit donc pas se former réellement un carbocation vinylique.

La double liaison terminale du système allénique, du fait de la complexation, se prête à une attaque nucléophile par l'un des oxygènes anioniques portés par le soufre pour former la sultone (II). Une attaque semblable, d'un alcoolate sur un complexe cationique π-éthylénique du fer, a déjà été décrite (12).

Ce mécanisme est vraisemblablement général et doit pouvoir s'appliquer à la réaction d'autres dipôles 1-2 électrophiles sur des complexes σ-propargyliques.

(*) Séance du 10 janvier 1971.

(1) J. Benaïm, J. Y. Merour et J. L. Roustan, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 789.
(2) J. E. Thomasson et A. Wojcicki, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 2709.
(3) J. L. Roustan et C. Charrier, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 2113.

([4]) M. R. Churchill, J. Wormald, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 354.

([5]) J. L. Roustan, J. Benaïm, C. Charrier et J. Y. Merour, *Bull. Soc. chim. Fr.*, septembre 1971, nº 13 *b*, Communication nº 133.

([6]) D. W. Lichtenberg et A. Wojcicki, *J. Org. Chem.*, 33, 1971, C, p. 77.

([7]) F. G. Bordwell, R. D. Chapman et C. E. Osborne, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 2002 et références citées dans l'article.

([8]) J. Wolinsky, D. R. Dimmel et T. W. Gibson, *J. Organometal. Chem.*, 32, 1967, p. 2087.

([9]) R. W. Ohline, A. L. Allred et F. G. Bordwell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 4641.

([10]) D. W. Mathieson, *Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists*, Academic Press, 1967, p. 287.

([11]) M. L. H. Green, *Organometallic Compounds*, vol. II : *The transition Elements*, Methuen, London.

([12]) L. Busetto, A. Palazzi, R. Ros et U. Belucco, *J. Organometal. Chem.*, 25, 1970, p. 207.

Laboratoire de Recherches
de Chimie organique,
E. N. S. C. P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris*, 5e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Effet des substituants sur la photooxygénation des dérivés aromatiques. Les photooxydes isomères en* 1.4 *et* 9.10 *dérivés du méthoxy-*1 *diphényl-*9.10 *anthracène.* Note (*) de MM. Jean Rigaudy, Francis Gobert et Nguyen Kim Cuong, présentée par M. Henri Normant.

On décrit les deux photooxydes de structure 1.4, **2** *a* et 9.10, **7**, issus de la photooxygénation directe du méthoxy-1 diphényl-9.10 anthracène. Contrairement au photooxyde 9.10 qui est stable et s'hydrogène normalement en diquinol **8**, l'isomère 1.4 évolue rapidement en solution. En présence d'acides, ce dernier conduit au mélange des quinones **4**, **5** et **6**.

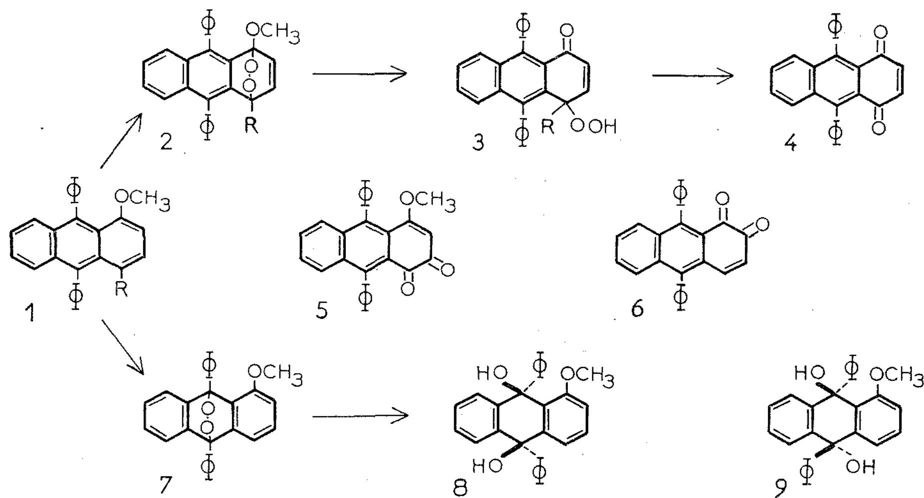
La formation exclusive du photooxyde de structure 1.4, **2** *b*, dans la photooxygénation du diméthoxy-1.4 diphényl-9.10 anthracène **1** *b* démontrait l'effet favorable des méthoxyles ainsi placés sur l'addition transannulaire en 1.4 de la molécule d'oxygène excitée ([1]). Cet effet ne pouvait qu'être amoindri par la suppression de l'un des deux substituants et, effectivement, ainsi que nous l'avons déjà signalé ([2]), la photooxygénation du méthoxy-1 diphényl-9.10 anthracène **1** *a* aboutit à un mélange des deux photooxydes isomères, en 1.4, **2** *a*, et en 9.10, **7**. Nous apportons maintenant des précisions sur cette réaction dont la complexité expérimentale semblait inexplicable à l'époque où seul le passage à un photooxyde *méso* avait été envisagé et brièvement rapporté ([3]).

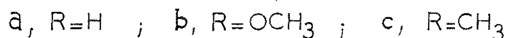
La principale cause des difficultés rencontrées n'est pas l'aptitude à la dissociation en oxygène et éther anthracénique que le photooxyde 1.4, **2** *a*, possède comme son analogue **2** *b*, mais plutôt la rapidité de l'évolution qu'il subit dans les solutions de photooxygénation; cette évolution dont le cours reste mal défini conduit à des mélanges de produits souvent très colorés qui viennent contrarier l'isolement des photooxydes. Celui-ci a toutefois pu être réalisé de la manière suivante :

Une solution du dérivé méthoxylé **1** *a* [F_{inst} 185-186°C, F_{inst} d'après ([4]), 182-183°C] dans du tétrahydrofuranne desséché (2.10^{-2} mole/l), dans laquelle barbote de l'oxygène sec, est refroidie à — 30°C; on l'irradie alors à l'aide d'un arc au mercure haute pression « Philips SP 500 » dont l'émission au-dessous de $\lambda = 345$ mm est arrêtée par un filtre « Sovirel B 2359 ». Après décoloration, le solvant est aussitôt éliminé sous vide à froid et le résidu cristallisé dans du cyclohexane. Le photooxyde 1.4, **2** *a*, étant le plus abondant dans le mélange, il est possible de l'obtenir sensiblement pur (Rdt ≈ 50 %) par des lavages répétés au cyclohexane tandis que l'isomère 9.10, **7**, beaucoup moins fragile, peut être extrait des solutions par chromatographie sur gel de silice (Rdt ≈ 26 %).

Les deux photooxydes, $C_{27}H_{20}O_3$, en cristaux incolores, se décomposent instantanément sur bloc, vers 140°C pour **2** *a*, vers 210°C pour **7**, et dans le premier cas seulement on constate l'émission d'une faible luminescence bleue.

La dissociation du photooxyde 1.4, **2** *a*, lente pour le solide à la température ambiante, se trouve évidemment très accélérée par chauffage en solution. Ainsi dans le toluène à 60°C, elle est achevée après 45 mn environ; toutefois la régénération de **1** *a* ne va pas au-delà de 70 %, d'autres modes de décomposition intervenant également. La dissociation de l'isomère 9.10, **7**, quant à elle, reste insignifiante dans ces conditions, et l'on peut par suite tirer avantage de cette différence de





stabilité pour préparer l'isomère **7** en proportions accrues. Il suffit d'effectuer la photooxydation dans le benzène ou le toluène à 60°C; une simple chromatographie sur silice permet ensuite d'isoler le photooxyde **7**, avec des rendements voisins de 50 %.

Si l'isomère **7** est le seul qui se prête à l'analyse centésimale [calculé %, C 82,63; H 5,14; trouvé %, C 82,58; H 5,19], les données spectrales suffisent à établir les structures des deux photooxydes. En ultraviolet, l'absorption est manifestement diphénylnaphtalénique pour **2** *a* [dans l'éther, λ_{max} (en nm) : 332, 316, 283 et 244] et dihydroanthracénique pour **7** [dans l'éther, λ_{max} (en nm) (log ε) : 294 (3,43) et 287 (3,42)]. En RMN [toluène D_8 à — 15°C, δ (TMS) = 0], le photooxyde 1.4, **2** *a*, se différencie de son isomère 9.10, **7**, non seulement par la position des signaux provenant des groupements méthoxyles [pour **2** *a*, 3 H (s.) à $3{,}02.10^{-6}$ et pour **7**, 3 H (s.) à $2{,}83.10^{-6}$], mais aussi la présence supplémentaire d'un système ABX dû aux protons situés en positions 2, 3 et 4 : H_2 (m.) à $6{,}6.10^{-6}$, H_3 (m). à $6{,}4.10^{-6}$ et H_4 (quad.) à $5{,}4.10^{-6}$, avec $J_{23} = 9$ Hz, $J_{24} = 0{,}7$ Hz et $J_{34} = 6$ Hz.

L'inégalité des déplacements chimiques des protons des restes $-OCH_3$ chez les deux photooxydes permet d'ailleurs d'estimer, par intégration, leurs proportions respectives dans les solutions de photooxygénation et de comparer ainsi la réactivité vis-à-vis de l'oxygène singulet des positions 1.4 et 9.10. Le pourcentage d'isomère 1.4 semble toujours supérieur à celui du 9.10 contrairement à nos premières estimations [(2), (5)] et, en effectuant les mesures à — 15°C dans le toluène D_8 après photooxygénation en THF, on évalue à 5 % près les proportions comme suit : isomère 1.4 (70 %), isomère 9.10 (30 %).

Avec le photooxyde *méso* **7**, les réactions sont nettes, en particulier l'hydrogénation catalytique en présence de palladium sur charbon qui conduit en rendement presque intégral à un diquinol, $C_{27}H_{22}O_3$, qui est évidemment le *cis*, **8**, F_{inst} 163-164°C puis 171-172°C (méthanol) [RMN (DMSO-D_6, δ (TMS) = 0) : 3 H (OCH_3) (s.) à $3{,}45.10^{-6}$, 1 H (OH) (s.) à $5{,}55.10^{-6}$, 1 H (OH) (s.) à $6{,}30.10^{-6}$; ultraviolet (éther), λ_{max} (en nm) (log ε) : 284 (3,34) et 275 (3,33)]. L'autre stéréoisomère, le *trans*, **9**, F_{inst} 243-244°C (THF), a été trouvé à côté du précédent dans les mélanges que fournit la phénylation de la méthoxy-1 anthraquinone par C_6H_5Li ou C_6H_5MgBr [RMN (DMSO-D_6, δ (TMS) = 0) : 3 H (OCH_3) (s.) à $3{,}4.10^{-6}$, 1 H (OH) (s.) à $5{,}38.10^{-6}$, 1 H (OH) (s.) à $6{,}20.10^{-6}$; ultraviolet (éther), λ_{max} (en nm) (log ε) : 284 (3,32), 272 (3,33) et 266 (3,29)]. [Le point de fusion de 210-211°C indiqué par nos prédécesseurs (3) pour le produit de phénylation correspondait sans doute à un mélange riche en isomère *trans*.]

En revanche l'instabilité déjà mentionnée du photooxyde 1.4, **2** *a*, en solution, rend particulièrement ardue l'étude de ses transformations. Même l'hydrolyse par HCl 0,1 N dans le THF qui fournissait intégralement les cétohydroperoxydes **3** *b* (6) et **3** *c* (7) dans le cas des autres photooxydes substitués en 4, méthoxylé **2** *b* et méthylé **2** *c*, conduit ici à des mélanges difficiles à résoudre. Le principal composé qu'on isole est toujours la diphényl-9.10 anthraquinone-1.4, **4** (8) (Rdt 20 à 30 %), mais elle est accompagnée, en proportions mineures, de méthoxy-4 diphényl-9.10 anthraquinone-1.2, **5** (9) et de diphényl-9.10 anthraquinone-1.2, **6** (10). L'instabilité du cétohydroperoxyde secondaire **3** *a*, qui doit donner **4** par déshydratation, n'est donc pas la seule cause de complications et il est probable que d'autres intermédiaires instables, résultant sans doute de migrations allyliques, se forment également à côté de **3** *a*. Les processus qui leur donnent naissance sont encore incomplètement établis et leur élucidation nécessitera de délicates recherches ultérieures.

En résumé, le méthoxy-1 diphényl-9.10 anthracène constitue du point de vue de la photooxygénation un cas doublement complexe, tout d'abord en raison de la dualité des possibilités d'addition de la molécule d'oxygène

excitée et, en second lieu, du fait de la grande fragilité du photooxyde 1.4, qui paraît liée à l'absence de substituant en position 4.

(*) Séance du 17 janvier 1972.

(1) Ch. Dufraisse, J. Rigaudy, J. J. Basselier et Nguyen Kim Cuong, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5031.

(2) *Voir* J. Rigaudy, *Pure and Applied Chemistry*, Butterworths, Londres, 16, n° 1, 1968, p. 169-186.

(3) Ch. Dufraisse, L. Velluz et R. Demuynck, *Comptes rendus*, 215, 1942, p. 111.

(4) A. Étienne et J. Weill-Raynal, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1953, p. 1128.

(5) O. Chalvet, R. Daudel, C. Ponce et J. Rigaudy, *Inter. J. Quant. Chem.*, 2, 1968, p. 521.

(6) J. Rigaudy, C. Delétang, D. Sparfel et Nguyen Kim Cuong, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1714.

(7) J. Rigaudy, R. Dupont et Nguyen Kim Cuong, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1678.

(8) Ch. Dufraisse, L. Velluz et Mme L. Velluz, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1947, p. 1038.

(9) J. E. Baldwin, M. M. Basson et H. Krauss Jr, *Chem. Communications*, 1968, p. 984.

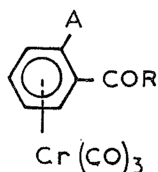
(10) Ch. Dufraisse et J. Robert, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 197.

E. R. A.,
Oxydation chimique
et photochimique,
Laboratoire de Chimie organique
de l'E. S. P. C. I.,
10, *rue Vauquelin,*
75-*Paris*, 5e.

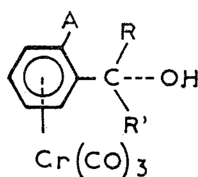
CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des réactifs de Grignard sur les cétones benchrotréniques chirales.* Note (*) de M. **Jack Besançon**, Mlle **Annie Card**, MM. **Yves Dusausoy** et **Jean Tirouflet**, présentée par M. Henri Normant.

Les synthèses magésiennes qui opèrent sur des cétones benchrotréniques chirales sont en général nettement stéréosélectives. Le sens de l'induction asymétrique a été étudié pour deux inducteurs (CH_3 et OCH_3) placés en ortho de la fonction cétone. Il dépend essentiellement du radical cétonique. Avec l'inducteur CH_3 on observe, dans certains cas, presque exclusivement une réduction.

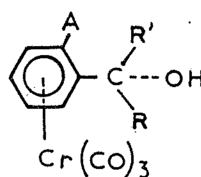
Si on oppose les cétones benchrotréniques chirales I_x (A = OCH_3 ou CH_3) aux réactifs de Grignard on obtient dans tous les cas les deux alcools tertiaires II_{xy} et II'_{xy}. En outre, on isole, dans les cas favorables, des quantités importantes d'alcools secondaires III_x et III'_x. La réaction qui opère selon la séquence (M_l, S_d) + A_c [1] présente donc un double caractère diastéréogène.



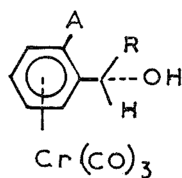
I_x



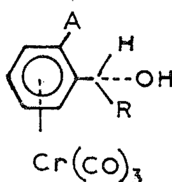
II_{xy}



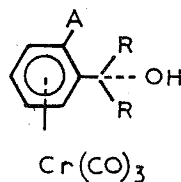
II'_{xy}



III_x



III'_x



IV_{xx}

Formules I, III, III' et IV

R =	x =
CH_3	*a*
C_2H_5	*b*
C_6H_5	*c*

Formules II et II'

R =	R' =	x =	y =
CH_3	C_2H_5	*a*	*b*
CH_3	C_6H_5	*a*	*c*
C_2H_5	C_6H_5	*b*	*c*

L'orientation de la synthèse, mesurée par le rapport (II + II')/(III + III') et les stéréosélectivités des deux réactions concurrentes, mesurées par les rapports (II/II') et (III/III') varient notablement avec la nature de l'inducteur A et celle du radical R de la cétone substrat.

SÉRIE MÉTHOXYLÉE ($A = OCH_3$). — Les pourcentages relatifs des alcools tertiaires obtenus sont indiqués au tableau I. Les configurations relatives des alcools des deux séries *ac* et *bc* ont été établies par analyse RMN. Celles des alcools de la série *ab* sont actuellement à l'étude.

TABLEAU I ($A = OCH_3$)

Cétone substrat	Magnésien	Alcools tertiaires	
		II_{ac} : F 129°C	II'_{ac} : F 132°C
I_a.........	« C_6H_5MgBr »	93 %	7 %
I_c.........	« CH_3MgI »	94 %	6 %
		II_{bc} : F 150°C	II'_{bc} : F 130°C
I_b.........	« C_6H_5MgBr »	88 %	12 %
I_c.........	« C_2H_5MgBr »	95 %	5 %
I_a.........	« C_2H_5MgBr »	F 75°C : 94 %	F 104°C : 6 %
I_b.........	« CH_3MgI »	F 75°C : 18 %	F 104°C : 82 %

TABLEAU II ($A = CH_3$)

Cétone substrat	Magnésien	Alcools tertiaires	
		II_{ac} : F 146°C	II'_{ac} : F 128°C
I_a.........	« C_6H_5MgBr »	70 %	30 %
I_c.........	« CH_3MgI »	74 %	26 %
		II_{bc} : F 89°C	II'_{bc} : F 163°C
I_b.........	« C_6H_5MgBr »	72 %	28 %
I_c.........	« C_2H_5MgBr »	Traces	Traces
I_a.........	« C_2H_5MgBr »	F 69°C : 92 %	F 84°C : 8 %
I_b.........	« CH_3MgI »	F 69°C : 25 %	F 84°C : 75 %

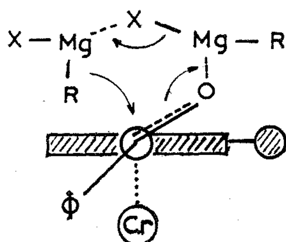
Ces données suggèrent plusieurs remarques :

— La chronologie de l'introduction des deux substituants R et R' a des conséquences diverses pour les différentes séries. Pour les séries conduisant aux alcools *ac* ou *bc*, la configuration de l'alcool majoritaire est indépendante de cette chronologie. Pour la série qui ne porte pas de groupe phényle on inverse la configuration de l'alcool majoritaire en inversant l'ordre d'introduction des deux substituants.

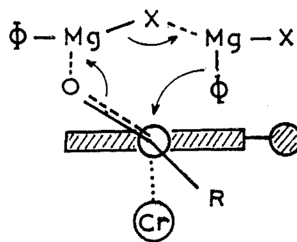
— La configuration de l'alcool majoritaire obtenu dans le premier cas peut être prévue en considérant deux inclinaisons spécifiques A et B pour le complexe privilégié.

Le modèle A attribue une prédominance à l'interaction stérique entre le groupe phényle de la cétone et l'inducteur. Le modèle B néglige cette interaction. Le modèle B doit être applicable pour la prévision des alcools de la série *ab* si l'on considère qu'il n'existe pas une différence d'encom-

brement notable entre les deux groupes alcoyle mis en œuvre pour cette série. On en déduit alors la configuration probable des alcools F 75 et 104°C qui concorde d'ailleurs avec celle que nous avons proposée dans un précédent travail (2).

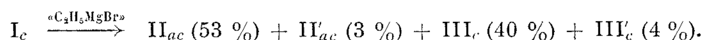


A



B

Pour ce qui concerne la concurrence entre la réaction d'addition et la réaction de réduction, elle apparaît assez importante dans les cas favorables, par exemple :



$$I_c \xrightarrow{\text{«}C_2H_5MgBr\text{»}} II_{ac}\ (53\ \%) + II'_{ac}\ (3\ \%) + III_c\ (40\ \%) + III'_c\ (4\ \%).$$

Les deux alcools III_c (F 157°C) et III'_c (F 118°C) ont déjà été isolés par Meyer (3).

On constate que l'attaque qui conduit à l'alcool secondaire prépondérant opère en sens inverse de celle qui conduit à l'alcool tertiaire prépondérant.

Série méthylée ($A = CH_3$). Les résultats essentiels concernant cette série sont reportés au tableau II. La configuration relative des alcools F 89 et 163°C de la série *bc* a été établie par analyse cristallographique (4). Celles des alcools de la série *ac* sont proposées au départ des données RMN.

Pour la série *ac*, la configuration de l'alcool majoritaire obtenu au stade final est toujours indépendante de la chronologie d'introduction des deux substituants. D'autre part, cette configuration est analogue à celle obtenue pour l'inducteur OCH_3.

Il n'apparaît donc pas, dans ce cas tout au moins, de différence fondamentale entre l'induction par un groupe OCH_3 et l'induction par un groupe méthyle. On en déduit que la possibilité de chélation entre l'inducteur OCH_3 et les molécules de magnésiens ne joue pas un rôle déterminant dans la stéréochimie dynamique de la réaction.

Pour la série *ab* il y a inversion de la configuration de l'alcool majoritaire lorsqu'on modifie l'ordre chronologique d'introduction des deux substituants CH_3 et C_2H_5. Mais l'analyse des spectres RMN des alcools F 69

et 84°C ne permet pas de proposer une configuration certaine pour ces deux composés. Afin de comparaison ultérieure nous avons également préparé les alcools IV_{aa}, F 85°C et IV_{bb}, F 90°C.

L'aspect le plus caractéristique de cette série concerne l'importance de la réaction de réduction. L'action de C_2H_5MgBr sur I_c fournit en effet presque exclusivement les alcools secondaires III_c, F 169°C (70 %) et III'_c, F 89°C (30 %). Ce résultat contraste par ailleurs avec la série ferrocénique où la réaction de réduction apparaît négligeable pour des composés analogues.

Dans un prochain Mémoire, nous indiquerons les données spectroscopiques qui ont servi de base pour les identifications structurales des différents alcools et nous tenterons de présenter une analyse critique cohérente des divers phénomènes d'induction asymétrique observés sur les substrats étudiés dans ce travail ou au cours de réactions diastéréogènes apparentées (5).

(*) Séance du 24 janvier 1972.

(1) J. Besançon, G. Tainturier et J. Tirouflet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 1804.
(2) J. Besançon et J. Tirouflet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 861.
(3) A. Meyer, *Thèse*, Rennes, 1971, p. 140.
(4) Y. Dusausoy, J. Protas et J. Besançon, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, (à paraître).
(5) C. Moïse, D. Sautrey et J. Tirouflet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 4562.

J. B., A. C. et J. T. :
Laboratoire de Chimie organique générale, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences M. I. P. C., 6, boulevard Gabriel, 21-*Dijon, Côte-d'Or;*

Y. D. :
Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Faculté des Sciences, 54-*Nancy*, 01, *Meurthe-et-Moselle.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesure des tensions et entropies superficielles de cuivre, de l'argent et du plomb liquide par la méthode de la goutte posée sur support de graphite.* Note (*) de MM. **Jean-Charles Joud**, **Nicolas Eustathopoulos** et **Pierre Desré**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les tensions superficielles mesurées du cuivre, de l'argent et du plomb liquide peuvent être représentées en fonction de la température par les relations

$$\sigma_{Cu} = 1282 - 0,16\,(T - T_f),$$
$$\sigma_{Ag} = 926 - 0,15\,(T - T_f),$$
$$\sigma_{Pb} = 462 - 0,11\,(T - T_f).$$

Le présent travail concerne la détermination des tensions et entropies superficielles du cuivre, de l'argent et du plomb liquide par la méthode de la goutte posée. Les mesures ont été effectuées à partir des tempé-

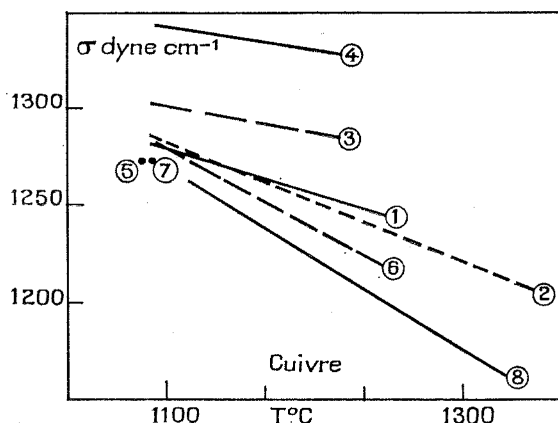


Fig. 1

1, présent travail; 2, Lucas ([9]); 3, Metzger ([10]); 4, Lauermann et Sauerwald ([11]); 5, Baes et Kellog ([12]); 6, Gans, Pawlek et Roepenack ([13]); 7, Belforti et Lepie ([14]); 8, Allen et Kingery ([15]).

ratures de fusion jusqu'à 1300°C pour les deux premiers métaux et jusqu'à 1000°C pour le plomb. Le dispositif expérimental est constitué principalement d'un four tubulaire en carbure de silicium pouvant atteindre une température de 1400°C. Celui-ci est muni à ses deux extrémités de hublots permettant d'éclairer et de photographier la goutte posée sur un support. La mesure de température est effectuée par un

thermocouple placé au voisinage immédiat de l'échantillon métallique. Ce dernier est tout d'abord chauffé sous un vide de 10^{-3} Torr puis fondu sous une atmosphère statique d'hélium dont la teneur en oxygène est imposée par la présence d'un « getter » AlZr. Les photographies sont prises après un maintien de 20 mn à la température choisie. Le dosage de l'oxygène effectué ensuite sur dix gouttes métalliques conduit à des

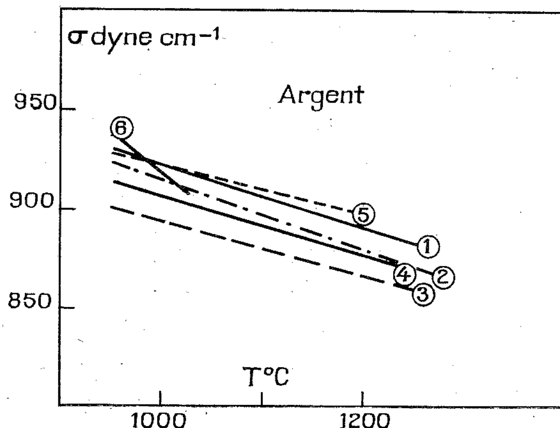


Fig. 2

1, présent travail; 2, Bohdansky et Schins* ([17]); 3, Metzger ([10]); 4, Lauermann et Sauerwald ([11]); 5, Krause, Sauerwald et Michalke ([18]). 6, Kingery et Humenick ([19]).
* Valeurs extrapolées.

teneurs comprises entre 0 et 12.10^{-6} d'oxygène, suffisamment faibles pour ne pas modifier sensiblement la tension superficielle du métal [([1]), ([2])]. Le dépouillement des agrandissements photographiques est fait en utilisant une variante de la méthode de Dorsey ([3]) proposée par Kozakevitch ([4]).

Le paramètre de forme β ainsi obtenu est une moyenne pondérée de quatre déterminations effectuées sur une même image de goutte. Les mesures ont été effectuées sur du plomb de pureté 99,9999 %, l'argent et le cuivre étant de qualité 99,999 %. Le support utilisé est constitué de graphite contenant moins de 0,3 % d'impuretés (essentiellement du fer et du calcium). Nos résultats conduisent après régression linéaire aux valeurs suivantes des tensions superficielles en fonction de la température :

$$\sigma_{Cu}\,(\text{dyne.cm}^{-1}) = 1282 - 0,16\,(T - T_f),$$
$$\sigma_{Ag}\,(\text{dyne.cm}^{-1}) = 926 - 0,15\,(T - T_f),$$
$$\sigma_{Pb}\,(\text{dyne.cm}^{-1}) = 462 - 0,11\,(T - T_f).$$

Les différences observées entre les valeurs calculées à partir de ces équations et les valeurs expérimentales conduisent dans les trois cas à des écarts moyens inférieurs à $\pm$ 1,5 %. Nous avons utilisé pour le calcul

des tensions superficielles les données de volume spécifique de Lucas [(5), (6)]. Les figures 1, 2 et 3 présentent nos résultats comparativement aux données de la littérature. On remarque un accord relativement satisfaisant entre les valeurs proposées de σ à la température de fusion, alors que la dispersion sur les coefficients de température est plus importante. Nous avons d'autre part observé des angles de raccordement sur le graphite largement

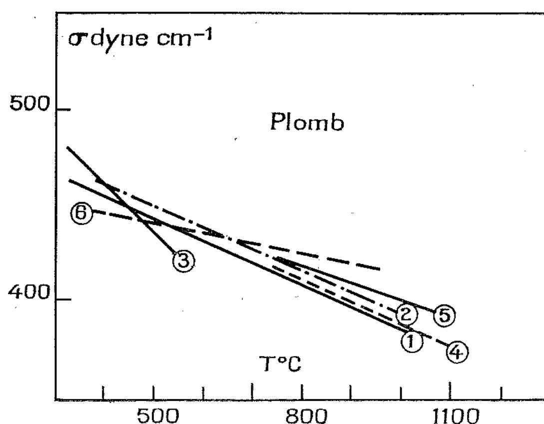


Fig. 3

1, présent travail; 2, Bohdansky et Schins* (17); 3, Melford et Hoar (20); 4, Metzger (10); 5, Drath et Sauerwald (21); 6, Bircumshaw (22).

* Valeurs extrapolées.

supérieur à 90° (16). Ce fait peut être expliqué par l'inertie du graphite vis-à-vis des métaux étudiés, conséquence de la faible solubilité du carbone dans ces éléments [(7), (8)]. A titre de vérification nous avons toutefois effectué trois déterminations expérimentales de la tension superficielle du cuivre sur support en alumine qui ont confirmé nos précédentes mesures.

(*) Séance du 20 décembre 1971.

(1) P. Kozakevitch, *Liquids : structure, properties solid interactions*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1965.

(2) V. N. Eremenko, Y. V. Naidich et A. A. Nosonovich, *Rus. J. Phys. Chem.*, 34, n° 5, mai 1960, p. 484.

(3) E. Dorsey, *J. Wash. Acad. Sci.*, 18, 1928, p. 505.

(4) P. Kozakevitch et G. Urbain, *Mém. scient. Rev. Métal.*, 58, 1961, p. 401.

(5) L. D. Lucas, Communication aux *Journées métallurgiques d'Automne*, 28 septembre-2 octobre 1970.

(6) L. D. Lucas, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1081.

(7) M. Hansen, *Constitution of binary alloys*, Mc Graw Hill Book Company Inc., 1958.

(8) R. P. Elliott, *Constitution of binary alloys*, First Supplement, Mc Graw Hill Book Company Inc., 1965.

(9) L. D. Lucas (à paraître).

(10) G. Metzger, *Z. Physik. Chem.*, 211, 1959, p. 125.

([11]) I. Lauermann et F. Sauerwald, *Z. Metallkunde*, 55, n° 10, 1964, p. 605.
([12]) C. F. Baes et H. Kellog, *J. Metal.*, 5, 1953, p. 543.
([13]) W. Gans, F. Pawlek et A. Roepenack, *Z. Metallkunde*, 54, 1963, p. 147.
([14]) D. A. Belforti et M. P. Lepie, *Trans. A. I. M. E.*, 227, février 1963, p. 80.
([15]) B. C. Allen et W. D. Kingery, *Trans. A. I. M. E.*, 215, février 1959, p. 30
([16]) R. A. Munson, *Carbon*, Pergamon Press Ltd., 1967, 5, p. 471.
([17]) J. Bohdansky et H. E. J. Schins, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30, 1968, p. 3362.
([18]) W. Krause, F. Sauerwald et M. Michalke, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 181, 1929, p. 353.
([19]) W. Kingery et M. Humenick, *J. Phys. Chem.*, 57, 1953, p. 359.
([20]) D. A. Melford et T. Hoar, *J. Inst. Met.*, 85, n° 57, 1956, p. 197.
([21]) G. Drath et F. Sauerwald, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 162, 1927, p. 301.
([22]) L. Bircumshaw, *Phil. Mag.*, 12, 1931, p. 596.

Laboratoire de Thermodynamique
et Physicochimie métallurgique,
E.N.S.E.E.G.,
Domaine Universitaire,
38-*Saint-Martin d'Hères, Isère.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Le système binaire eau-dihydrofuranne*-2.5. Note (*) de M. **Jean-Claude Rosso** et Mme **Luce Carbonnel**, présentée par M. Georges Champetier.

Le diagramme des équilibres liquide-solide du système eau-dihydrofuranne, établi pour la première fois, localise l'intervention du clathrate (C_4H_6O, 17 H_2O) encadré par deux eutexies à — 2,5 et — 86°C. Cet hydrate se décompose au cours d'une synthexie à — 0,9°C. La zone de démixtion est très étendue en composition et en température.

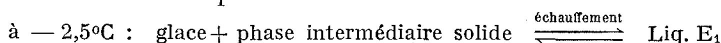
Poursuivant l'étude des systèmes eau-éthers cycliques [(1) à (4)], nous avons entrepris l'examen du binaire eau-dihydrofuranne dans le but de circonscrire le domaine du clathrate de type II dont l'existence avait été signalée par différents auteurs mettant en œuvre les techniques de la radiocristallographie (5), la relaxation diélectrique [(6), (7)] et la résonance magnétique nucléaire (8).

En établissant le diagramme du système eau-tétrahydrofuranne (3) nous avons montré que le clathrate THF, 17 H_2O se décompose au cours d'une synthexie. Il en résulte une zone de démixtion à l'état liquide présentant un point critique supérieur à 12,5° C. Le dihydrofuranne-2.5 est, comme le tétrahydrofuranne, une molécule hétérocyclique pentatomique; les diamètres sont respectivement estimés à 6,1 et 5,9 Å, aussi nous a-t-il paru intéressant d'examiner les équilibres liquide-solide du système eau-dihydrofuranne-2.5 et de tracer le diagramme de phases dans son ensemble. La figure illustre les résultats que nous commentons dans la présente Note. Les compositions pondérales sont portées en abscisses et les températures exprimées en degrés Celsius en ordonnées. L'échelle des températures a été interrompue entre —5 et —85°C afin de rendre le dessin plus lisible en lui conservant des dimensions acceptables car aucun phénomène d'invariance ne se manifeste dans cet intervalle.

Le dihydrofuranne utilisé est un produit « Merck », de pureté supérieure à 99 %, qui fond à — 86°C. Il cristallise facilement par trempe dans l'azote liquide ainsi que ses solutions aqueuses.

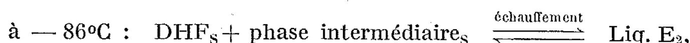
L'exploration méthodique du système par analyse thermique directe et différentielle pratiquée à l'échauffement [(9), (10)] nous a conduits, par l'exploitation calorimétrique des courbes enregistrées, à confirmer l'existence du clathrate DHF, 17 H_2O et à révéler la vaste zone de démixtion à laquelle il donne naissance en se décomposant au cours d'une synthexie.

Les phénomènes invariants. — Le diagramme présente beaucoup de similitude avec celui que donne le THF avec l'eau (3). En examinant les courbes d'analyse thermique, on remarque qu'elles présentent toutes, dans l'intervalle de composition : 0-18,5 %, un palier à — 2,5°C, témoin de la réaction eutectique :



à — 2,5°C : glace + phase intermédiaire solide $\underset{}{\overset{\text{échauffement}}{\rightleftharpoons}}$ Liq. E_1

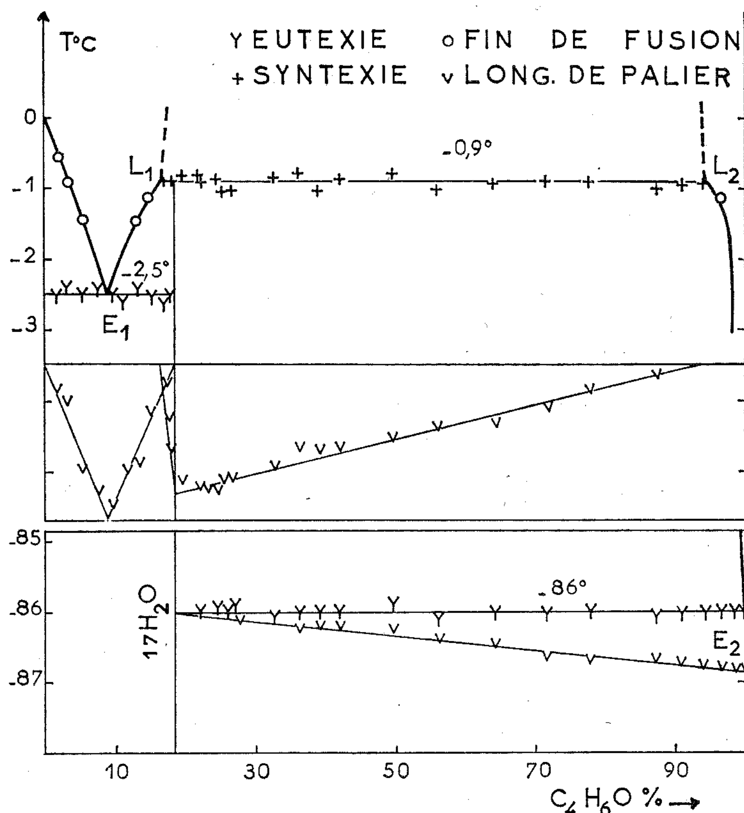
et entre 18,5 et 100 % un arrêt eutectique à — 86°C qui traduit la réaction



$$\text{à} -86^{o}\text{C : DHF}_S + \text{phase intermédiaire}_S \xrightleftharpoons{\text{échauffement}} \text{Liq. E}_2,$$

l'exploitation graphique des courbes permet de tracer les diagrammes des effets thermiques (triangles de Tammann) reproduits sur la figure au-dessous des horizontales d'invariance.

Le premier s'annule aux abscisses 0 et 18,5, le second à 18,5. La phase solide intermédiaire est donc stœchiométrique avec la formule DHF,

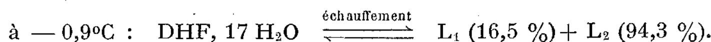


17 H_2O. Les maximums permettent de préciser les compositions des liquides eutectiques : E_1 : 9,0 %; E_2 : 100 %.

Il faut noter que la température d'eutexie E_2 est pratiquement confondue avec le point de fusion du dihydrofuranne pur, ce qui signifie que l'eau est totalement insoluble dans l'éther au point de fusion de celui-ci, d'où la possibilité d'obtenir facilement le DHF anhydre.

Un troisième invariant se manifeste à —0,9°C sur les courbes des mélanges dont la concentration s'échelonne entre 17 et 94 %. Le phénomène est suffisamment énergétique pour que le diagramme des effets thermiques (*fig.*) indique avec précision la composition des trois phases en équilibre

à cette température. Il s'agit d'une synthexie au cours de laquelle le clathrate DHF, 17 H_2O se décompose en donnant naissance à deux liquides non miscibles : L_1 (16,5 %) et L_2 (94,3 %).



$$\text{à} - 0{,}9^\circ\text{C} : \quad \text{DHF}, 17\,H_2O \underset{}{\overset{\text{échauffement}}{\rightleftharpoons}} L_1\,(16{,}5\,\%) + L_2\,(94{,}3\,\%).$$

Ces expériences prouvent nettement que ce clathrate n'est pas à fusion congruente et que le point de « fusion » indiqué à — 1,3°C [5] est erroné.

Le liquidus est renseigné par les températures de fin de fusion relevées sur les courbes ; il comprend : la branche de glace OE_1, la courte branche E_1L_1 le long de laquelle les solutions saturées sont en équilibre avec le clathrate solide, et enfin la très longue portion L_2E_2 qui plonge verticalement entre — 0,9 et — 86°C et représente le lieu des points où les solutions riches en dihydrofuranne abandonnent le clathrate solide.

La zone de démixtion est à la fois très étendue en composition et en température. En effet, ses frontières s'élèvent verticalement à partir de L_1 et de L_2 et rejoignent la courbe d'ébullition comme nous l'avons constaté au cours de quelques distillations.

Le tableau suivant rassemble les coordonnées des points remarquables du diagramme :

Nature de l'invariant	T (°C)	Composition C_4H_6O % = DHF %	Réactions au refroidissement
Synthexie L_1L_2.	— 0,9	L_1 = 16,5 ; L_2 = 94,3	$L_1 + L_2 \rightleftharpoons$ DHF, 17 H_2O
Eutexie E_1.....	— 2,5	E_1 = 9,0	Liq $E_1 \rightleftharpoons$ glace + DHF, 17 H_2O
» E_2.....	—86,0	E_2 = 100	Liq $E_2 \rightleftharpoons$ DHF + DHF, 17 H_2O

(*) Séance du 24 janvier 1972.

(1) J. C. Rosso et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 136.
(2) J. C. Rosso et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 713.
(3) J. C. Rosso et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 15.
(4) J. C. Rosso et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1397.
(5) D. F. Sargent et L. D. Calvert, *J. Phys. Chem.*, 70, (8), 1966, p. 2089.
(6) R. E. Hawknis et D. W. Davidson, *J. Phys. Chem.*, 70, (6), 1966, p. 1889.
(7) D. W. Davidson, *Chem. Soc. London*, Spec. Pub. Nos 20-33-43.
(8) S. Brownstein et D. W. Davidson, *J. Chem. Phys.*, 46, (4), 1967, p. 1454.
(9) A. P. Rollet, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1763.
(10) A. P. Rollet et G. Vuillard, *Comptes rendus*, 240, 1956, p. 383.

Laboratoire
de Chimie physique minérale
et macromoléculaire,
Centre Universitaire
de Marseille-Luminy,
70, *route Léon-Lachamp,*
13-*Marseille,* 9e,
Bouches-du-Rhône.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de la stéréorégularité des oligopeptides activés sur les propriétés des copolypeptides ordonnés qui résultent de leur polycondensation.* Note (*) de Mme **Édith Dellacherie**, MM. **Patrick Hubert** et **Jean Néel**, présentée par M. Georges Champetier.

La réaction d'aminolyse des oligopeptides activés à l'état d'esters p-nitrophényliques a lieu sans inversion de configuration quand elle est effectuée dans des conditions proches de celles où l'on prépare usuellement les copolypeptides ordonnés. Il est donc utile de comparer les polycondensats obtenus à partir d'un monomère optiquement pur ou à partir d'un mélange de deux diastéréoisomères.

Dans de précédentes publications ([1]), nous avons montré comment le recours à la méthode de M. Goodman et K.C Stueben ([2]) permet de synthétiser des oligopeptides activés stéréoréguliers contenant des résidus méthionyle et alanyle. Nous y avons décrit en particulier les esters *p*-nitrophényliques (ONP) de plusieurs dérivés dont la fonction amino-terminale est protégée à l'état d'*o*-nitrophénylsulfénamide (NPS) comme NPS-Met_L-Ala_L-ONP et NPS-Met_L-Ala_D-ONP.

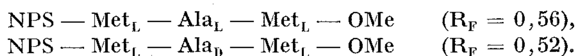
Afin de préciser dans quelle mesure un défaut de régularité stérique peut être la cause des différences observées dans les propriétés des copolypeptides obtenus en polycondensant des oligopeptides activés d'origines diverses, nous avons effectué des essais systématiques avec des réactifs dont le degré de stéréorégularité est connu.

1. Stéréospécificité de la réaction d'aminolyse des esters *p*-nitrophényliques. — On sait que les réactions de condensation qui permettent de former un lien peptidique sont plus ou moins stéréospécifiques selon la nature du substituant qui active la fonction carboxylique. En particulier, nous avons déjà montré ([1]) que l'emploi de la dicyclohexylcarbodiimide conduit à la formation d'intermédiaires dont la configuration peut s'inverser partiellement même en milieu neutre.

C'est pourquoi il nous a semblé utile d'apprécier le degré de stéréospécificité de la réaction d'aminolyse des esters *p*-nitrophényliques d'oligopeptides.

L'expérience a été faite avec le couple de réactifs NPS-Met_L-Ala_L-ONP et HCl, H-Met_L-OMe en opérant dans des conditions proches de celles où l'on se place pour obtenir les copolypeptides, c'est-à-dire à 24°C, en solution concentrée dans le chloroforme. Afin de disposer de deux composés témoins épimères, nous avons effectué la même condensation sur le mélange des diastéréoisomères NPS-Met_L-$Ala_{D,L}$-ONP et nous avons pu effectivement séparer deux tripeptides par chromatographie sur couche mince de silice en utilisant un éluant mixte contenant 20 ml d'éther éthylique et 0,25 ml d'isopropanol. Les deux isomères ont des R_F égaux à 0,52 et 0,56.

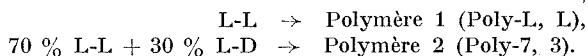
Au contraire, le composé obtenu à partir du dipeptide stéréorégulier ne peut être fractionné (tache unique $R_F = 0{,}56$). Nous en concluons que la réaction d'aminolyse étudiée ne provoque pas d'inversion notable de configuration et nous en déduisons les R_F qui caractérisent les deux tripeptides isolés dans le premier cas.



NPS — Met_L — Ala_L — Met_L — OMe ($R_F = 0{,}56$),
NPS — Met_L — Ala_D — Met_L — OMe ($R_F = 0{,}52$).

(Chromatographies faites sur les plaques « Merck-DC Alurolle Kieselgel F 254 »).

2. Polycondensation de dipeptides activés a l'état d'esters *p*-nitrophényliques. — Nous avons polycondensé dans les conditions usuelles [1], d'une part le composé HCl, H-Met_L-Ala_L-ONP et, d'autre part, un réactif constitué artificiellement en mélangeant 700 mg de HCl, H-Met_L-Ala_L-ONP et 300 mg de HCl, H-Met_L-Ala_D-ONP.



L-L → Polymère 1 (Poly-L, L),
70 % L-L + 30 % L-D → Polymère 2 (Poly-7, 3).

Dans les deux cas, nous avons pu extraire du produit polycondensé, avec un rendement de 25 % environ, une fraction soluble dans le chloroforme dont nous avons donc pu étudier la structure secondaire.

Examens par spectrométrie infrarouge. — Les spectres obtenus avec des films déposés sur des disques de bromure de potassium montrent que les deux polymères adoptent, à l'état solide, une conformation α-hélicoïdale. On reconnaît en effet, dans les deux cas, les bandes caractéristiques de cette structure. Amide I : 1650 cm^{-1}; amide II : 1540 cm^{-1}; amide V : 610 cm^{-1}. Cette conformation persiste lorsque les échantillons sont dissous dans le chloroforme, le maximum amide I ne subissant en effet aucun déplacement notable.

Étude de la dispersion optique rotatoire. — Des mesures du paramètre b_0 de Moffitt ont été effectuées après dissolution des polymères dans des mélanges binaires contenant des proportions variables de chloroforme et d'acide dichloroacétique (ADCA). Les résultats reportés sur la figure 1 mettent en évidence la moindre stabilité de la conformation α-hélicoïdale dans le cas du copolypeptide (Poly-7,3).

Étude viscosimétrique. — La figure 2 rassemble les résultats de nos mesures de viscosité intrinsèque. On constate que les deux polymères ont approximativement la même masse moléculaire, laquelle est assez élevée puisque $[\eta]$ est proche de 140 $ml.g^{-1}$ dans un milieu où il n'existe vraisemblablement plus d'agrégats. Ces essais hydrodynamiques confirment la moindre stabilité de la conformation α-hélicoïdale adoptée par le copolypeptide 2.

Nos observations montrent que la présence d'une proportion importante (30 %) du diastéréoisomère HCl, H-Met_L-Ala_D-ONP n'empêche pas la formation d'un copolypeptide de masse moléculaire élevée. La structure secondaire du polymère obtenu dans ces conditions est une hélice-α

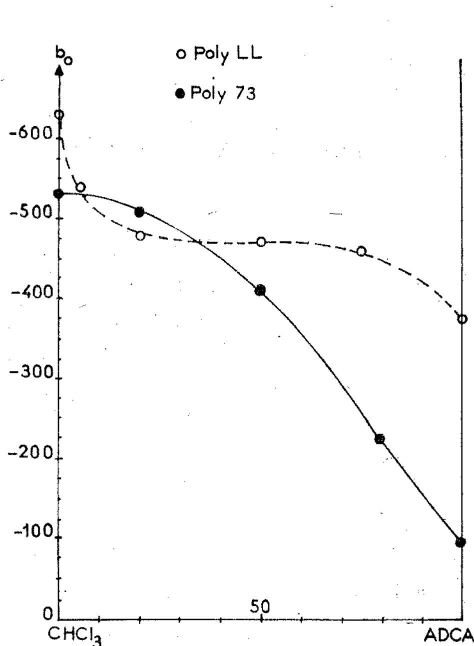


Fig. 1

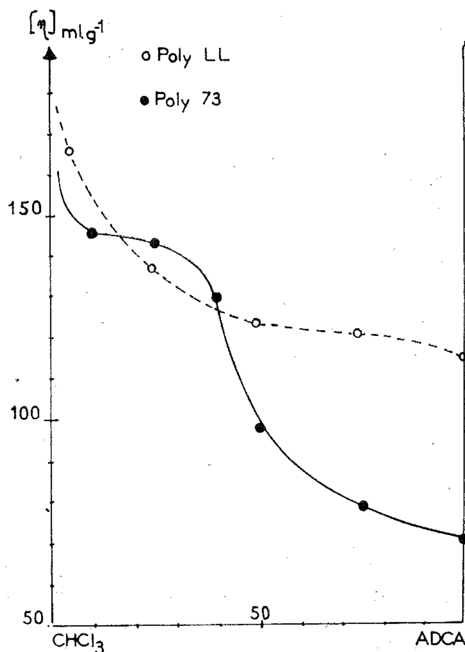


Fig. 2

Fig. 1. — Variation du paramètre de Moffitt b_0 en fonction de la composition du solvant, pour le Poly (L, L) (polymère 1) et pour le Poly (7, 3) (polymère 2).

Fig. 2. — Variation de la viscosité intrinsèque en fonction de la composition du solvant, pour le Poly (L, L) (polymère 1) et pour le Poly (7, 3) (polymère 2).

droite analogue à celle qui est adoptée par le polycondensat préparé à partir du dipeptide stéréorégulier majoritaire HCl, H-Met_L-Ala_L-ONP. Toutefois, la moindre stabilité constatée dans le cas du copolypeptide synthétisé à partir du mélange des diastéréoisomères semble indiquer que des séquences L-D s'intercalent dans des enchaînements de motifs L-L.

(*) Séance du 31 janvier 1972.

(1) E. Dellacherie et J. Néel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1218; G. Boussard, E. Dellacherie et J. Néel, *Ibid.*, 7, 1970, p. 2544; P. Hubert, E. Dellacherie et J. Néel, *Ibid.* (à paraître).

(2) M. Goodman et K. C. Stueben, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 3980.

Laboratoire de Chimie physique macromoléculaire,
C. N. R. S.,
E. R. A. n° 23,
E. N. S. I. C.,
1, rue Grandville,
54-Nancy, Meurthe-et-Moselle.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de la tacticité des chaines de polystyrène sur l'anisotropie optique moléculaire.* Note (*) de MM. **Georges Fourche**, Mlle **Marie-Thérèse Jacq** et M. **Alain Lety**, transmise par M. Adolphe Pacault.

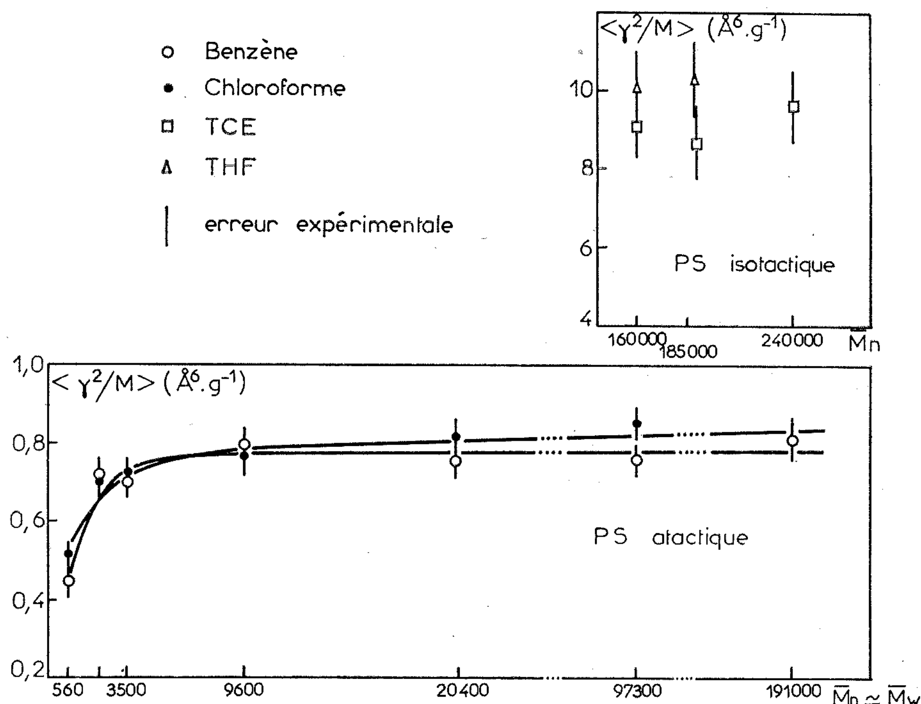
On a effectué l'étude de l'anisotropie optique moléculaire de chaînes de polystyrène atactique et isotactique en solution dans divers solvants et mis en évidence l'important effet de la tacticité sur cette propriété physique. Ces résultats expérimentaux ont été interprétés en terme d'interactions à courtes distances dans la molécule.

Depuis les premiers travaux de Natta, en 1956, sur les polymères stéréoréguliers, de nombreux auteurs ont essayé de mettre en évidence par les techniques classiques de la physicochimie des différences nettes entre polymères atactiques et isotactiques homologues en solutions. L'examen critique de ces résultats montre que les écarts observés ([1]) sont généralement à peine supérieurs ou du même ordre de grandeur que les erreurs expérimentales.

Nous allons rapporter ici les premiers résultats que nous avons obtenus concernant l'étude par diffusion Rayleigh dépolarisée (D. R. D.) de l'anisotropie optique moléculaire ([2]) moyenne $\langle \gamma^2 \rangle$ de chaînes de polystyrène (PS) atactiques et isotactiques dans divers solvants.

Nous disposions d'une large gamme d'échantillons de PS atactiques de masses moléculaires 560, 2 100, 3 500, 9 600, 20 400, 97 300 et 191 000. Tous ces produits en provenance de la « Pressure Chemical Co. » possèdent une distribution de masses moléculaires extrêmement étroite $\left(\overline{M}_w/\overline{M}_n \leqq 1{,}06\right.$ à 1,10, où $\overline{M}_w$ et $\overline{M}_n$ représentent respectivement les masses moléculaires moyennes en poids et en nombre$\left.\right)$ et ont servi de substances modèles pour notre étude. Le PS isotactique utilisé ici a été préparé à l'aide des catalyseurs Ziégler-Natta habituels [$AlEt_3/TiCl_3$ (ou $TiCl_4$)] et présente un spectre infrarouge typique de polymère isotactique. Nous avons étudié trois de ces polymères A, B et C de masse moléculaire moyenne en nombre 160 000, 185 000 et 240 000. Des mesures de diffusion de la lumière sur les échantillons A et B ont permis de déterminer leurs masses moléculaires moyennes en poids. Soit 430 000 et 700 000 respectivement. Ceci conduit sensiblement à un rapport $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ de 2,7 et 3,8 respectivement pour les échantillons A et B. On peut raisonnablement admettre que la polydispersité de l'autre échantillon préparé selon les mêmes conditions opératoires est approximativement du même ordre de grandeur. Il est à noter que pour des échantillons polydispersés, l'expérience fournit la valeur moyenne en poids de γ^2/M. On peut montrer cependant que si la chaîne est gaussienne, la polydispersité ne doit pas avoir d'influence sur la valeur limite de ce rapport. Nous avons indiqué sur la figure ci-après les valeurs de $\langle \gamma^2/M \rangle$ obtenues à 25°C avec le PS atactique en solution dans le benzène et le

chloroforme (bons solvants thermodynamiques) et le PS isotactique en solution dans le 1.1.2.2-tétrachloroéthane (TCE) et le tétrahydrofuranne (THF). L'imprécision expérimentale de 5 % environ pour les polymères atactiques est sensiblement plus importante pour les composés isotactiques vu les difficultés de mesures rencontrées. L'examen des courbes



présentées montre que les rapports $\langle \gamma^2/M \rangle$ des chaînes isotactiques sont très nettement supérieurs à ceux des chaînes atactiques correspondantes. Pour le PS isotactique, nous avons trouvé $\langle \gamma^2/M \rangle_\infty \sim 9,3$ ($Å^6.g^{-1}$) alors que pour le PS atactique la moyenne des résultats obtenus dans le benzène et le chloroforme conduit très sensiblement à $\langle \gamma^2/M \rangle_\infty \simeq 0,80$ ($Å^6.g^{-1}$). Par suite, la comparaison, toutes choses égales par ailleurs, des anisotropies optiques expérimentales des chaînes atactiques et isotactiques fait apparaître une différence considérable, de l'ordre de 10 fois environ, entre les valeurs mesurées. Cette constatation est très intéressante car jusqu'ici la plupart des grandeurs moléculaires utilisées pour essayer de caractériser la stéréorégularité des polymères en solution se sont avérées peu sensibles à cet effet. Ainsi, la détermination [3] expérimentale des dimensions moyennes non perturbées du PS donne respectivement $(\langle R^2 \rangle_0/M)_\infty = 0,49$ et 0,54 ($Å^2.g^{-1}$) pour les chaînes atactiques et isotactiques. On voit ici que l'effet observé n'est que de l'ordre de 10 % seulement. Les résultats rapportés dans la littérature [1] indiquent aussi qu'en général les différences

constatées dans l'étude du carré moyen du moment dipolaire des macromolécules atactiques et isotactiques sont assez faibles et se situent entre 10 et 15 % environ.

Dans le cas du polymère atactique, l'étude expérimentale montre que le comportement gaussien est pratiquement atteint ([4]) pour une masse moléculaire voisine de 3 000 ($\sim$ 30 monomères) et que la limite est sensiblement la même pour les deux solvants utilisés. Elle indique également que la mesure de la composante dépolarisée diffusée devrait, comme nous venons de le voir, pouvoir s'effectuer avec une bonne précision même dans le cas des fortes masses moléculaires. Il est intéressant de signaler aussi que de récentes prévisions théoriques ([5]) ont montré que l'effet de volume exclu sur l'anisotropie optique moléculaire des chaînes devait être extrêmement faible.

Les résultats expérimentaux précédents se prêtent à une interprétation théorique assez détaillée à l'aide de méthodes de calcul statistique de conception ([6]) récente. C'est ainsi que nous avons pu déterminer dans le polymère isotactique une longueur moyenne de séquences ordonnées de 14 à 18 unités monomères, c'est-à-dire environ cinq à six tours d'hélice de type 3_1. En ce qui concerne le polymère atactique, la longueur des parties ordonnées est nettement plus faible et se situe entre 2 ou 3 unités monomères soit sensiblement un tour d'hélice cristallographique.

L'interprétation de ces résultats souligne l'importance des forces de Van der Waals classiques, qui, à elles seules, peuvent créer les conditions favorables à un ordre intramoléculaire à petite échelle dans la molécule.

Il semble, d'après ce premier travail, que la mesure de l'anisotropie optique moléculaire des polymères stéréoréguliers soit une méthode de choix (en particulier dans le cas du PS) dans l'étude de leur degré de tacticité.

(*) Séance du 10 janvier 1972.

(1) T. M. Birshtein et O. B. Ptitsyn, *Conformations of macromolecules*, Intersciences, 1966.

(2) $\gamma^2 = 1/2\,[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2]$, où α_{xx}, etc. sont les polarisabilités optiques principales moléculaires.

(3) W. R. Krigbaum, D. K. Carpenter et S. Newman, *J. Phys. Chem.*, 62, 1958, p. 1586.

(4) G. Fourche et B. Lemaire, *J. Chim. Phys.*, 68, 1971, p. 1170.

(5) B. Lemaire et G. Fourche, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1071.

(6) A. E. Tonelli, Y. Abe et P. J. Flory, *Macromolecules*, 3, (3), 1970, p. 303.

Centre de Recherches Paul Pascal,
Domaine Universitaire,
33-Talence,
Gironde
et
École Supérieure de Physique
et Chimie,
10, rue Vauquelin,
75-Paris, 5e.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Courbe de fusion du nitrate de sodium entre* 40 *et* 80 kbar. Note (*) de MM. **Jean-Pierre Bastide**, **Eliezer Rapoport** et Mme **Christiane Loriers-Susse**, présentée par M. René Lucas.

La courbe de fusion du nitrate de sodium a été déterminée par analyse thermique différentielle (A. T. D.) sous pression entre 40 et 80 kbar. Les résultats se raccordent bien avec la courbe obtenue par Rapoport (2) jusqu'à 40 kbar, mais se trouvent décalés d'environ 50°C par rapport à ceux d'un groupe de chercheurs de la « General Dynamics » (3). Un maximum apparaît sur la courbe de fusion à environ 42 kbar-578°C, suivi d'un point de rebroussement, qui est un point triple du diagramme de phase, à environ 45 kbar-575°C.

La fusion du nitrate de sodium sous pression a été étudiée par Owens (1) en milieu compresseur gazeux jusqu'à 10 kbar, et par Rapoport (2) en milieu solide, dans un appareil piston-cylindre, jusqu'à 40 kbar. L'accord entre les deux groupes de résultats est excellent. Par contre, les données obtenues par un groupe de chercheurs de la « General Dynamics » (3), rapportées par Barnett, Pack et Hall (4) présentent avec celles de Rapoport un écart qui augmente avec la pression et atteint 50°C à 40 kbar. Un des buts de la présente étude était de vérifier l'existence, prédite par l'un de nous (2), d'un maximum sur la courbe de fusion au-delà de 40 kbar, analogue à celui déjà observé pour le nitrate de potassium. L'étude devait également permettre de tester dans le cas d'un matériau isolant, une technique d'A. T. D. sous pression mise au point pour l'étude du diagramme de phase du baryum par Bastide, Susse et Epain (5) et de confirmer éventuellement les résultats obtenus précédemment sur $NaNO_3$ jusqu'à 40 kbar.

Méthode expérimentale. — Les mesures ont été effectuées dans un belt étalonné à 20°C par l'observation des transitions Bi_{I-II} (25,4 kbar), Ba_{I-II} (55 kbar) et Bi_{III-V} (78 kbar) (6). Un schéma de la cellule d'A. T. D. est donné sur la figure 1. L'échantillon en provenance des Établissements «Merck», de pureté supérieure à 99 %, préalablement broyé et séché à 140°C, est placé dans une capsule en PTFE munie d'un couvercle conique et d'un « puits » en platine pour le logement du thermocouple principal. La plasticité du PTFE à basse pression permet d'obtenir une bonne étanchéité au cours des mesures et sa faible conductibilité thermique limite la dissipation vers l'extérieur de la chaleur de fusion, et augmente la sensibilité de la méthode. Aucune altération du PTFE n'a été observée à la suite des essais où cependant la température dépasse 650°C à 80 kbar. Le chauffage est effectué au moyen de résistors en graphite alimentés sous basse tension 50 Hz par un dispositif à vitesse de chauffe réglable à volonté. Les vitesses utilisées sont de l'ordre de 4°C/s. Le dispositif spécial d'arran-

gement des résistors représenté sur la figure 1 assure une bonne homogénéité de température dans l'échantillon. Les signaux de fusion et de solidification sont très aigus et séparés au maximum de 5°C.

Selon le domaine de pression, on a utilisé des thermocouples Pt/Pt 10 % Rh ou chromel/alumel. Toutes les données ont été rapportées à l'échelle de

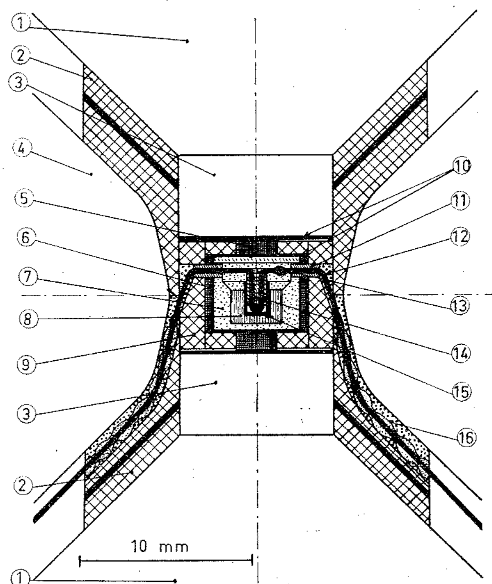


Fig. 1. — Cellule d'analyse thermique différentielle pour appareil haute pression de type belt.

1, 2, 3, 4, 9 : Ensemble haute pression.
5, 6, 10 : Fours (secondaire et principal) en graphite et contacts métalliques.
7, 8 : Capsule étanche en PTFE et échantillon (volume : environ 12 mm^3).
12 : Thermocouples (Ø 25/100 mm).
13 : Soudure de référence.
14 : Soudure principale. Un bon contact thermique entre cette dernière et l'échantillon est assuré par un puits métallique (15) de 0,1 mm d'épaisseur.

Un troisième fil de thermocouple situé perpendiculairement à (13) permet le repérage de la température différentielle.

Les passages des fils [qui sortent à travers les joints haute pression par des fentes (16)] sont isolés du four par des tubes en alumine frittée (11).

température fournie par le chromel/alumel, compte tenu de l'effet différentiel de la pression sur les deux couples (7). On n'a pas tenu compte de l'effet absolu de la pression sur la f. é. m. du chromel/alumel, car celui-ci est faible et encore mal connu. La précision des mesures de température est de ± 2°C, et celle des mesures de pression est estimée à ± 2 kbar, sans considérer un éventuel réajustement de l'échelle de pression.

Résultats. — Les résultats sont représentés sur la figure 2 avec ceux des auteurs précédemment cités. On observe un bon accord avec les données de Rapoport, le raccordement des deux portions de courbe à 40 kbar étant excellent. D'autre part, un maximum apparaît effectivement sur la courbe de fusion à environ 42 kbar-578°C suivi d'un point triple T à 45 kbar-575°C. On note également un aplatissement marqué

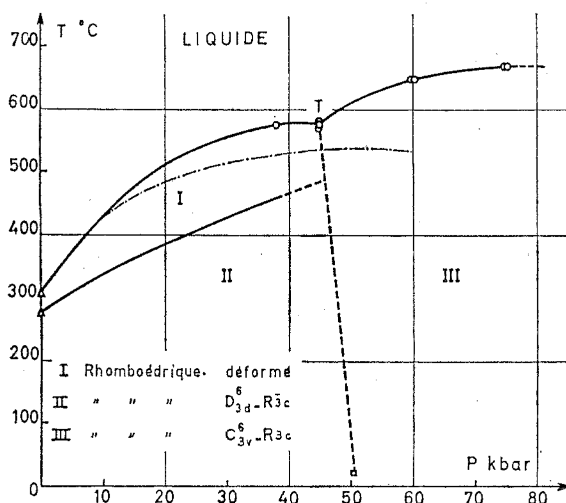


Fig. 2. — Diagramme de phase du nitrate de sodium.

△—— Courbe de fusion et transformation polymorphique I-II jusqu'à 40 kbar : Rapoport (2).

——-—— Courbe de fusion d'après (3).

○ Présent travail (les points expérimentaux correspondent aux signaux de fusion).

□ Bridgman (8) [pression corrigée selon la nouvelle échelle (6)].

de la courbe aux pressions les plus élevées annonçant un second maximum vers 75 kbar. L'écart entre les données ci-dessus et celles du groupe de la « General Dynamics » est difficile à expliquer en raison du manque d'information sur la technique utilisée par ce groupe. Il est clair cependant qu'une précision insuffisante ou des mesures faites à des intervalles de pression trop espacés, peuvent masquer le point triple.

En ce qui concerne les diverses phases solides, seule la frontière correspondant à la transformation ordre-désordre I-II semble solidement établie. L'existence d'une nouvelle forme stable sous haute pression, appelée ici III, est également avancée par les divers auteurs, mais ceux-ci ne s'accordent pas sur l'ordre de la transformation II-III, ni sur sa frontière [(4), (8)]. Selon les travaux récents de Barnett et coll. (4), la forme III

est ferroélectrique et appartient au groupe R 3 c. Sur la figure 2, on a représenté en lignes pointillées une disposition possible des frontières d'équilibre, qui suggère l'existence d'un point triple I-II-III, à environ 46 kbar-485°C.

(*) Séance du 24 janvier 1972.

(1) B. B. Owens, *J. Chem. Phys.*, 42, 1965, p. 2259.
(2) E. Rapoport, *J. Phys. Chem. Solids*, 27, 1966, p. 1349.
(3) *Fort Worth Division of General Dynamics Research Summary. Applied Research Program*, janvier-juin 1966, ARR-10-84.
(4) J. D. Barnett, J. Pack et H. T. Hall, *Trans. Amer. Cryst. Ass.*, 5, 1969, p. 113.
(5) J.-P. Bastide, C. Susse, et R. Epain, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 857.
(6) *Symposium on the Accurate Characterization of High Pressure Environnement*, N. B. S., Gaithersburg, U. S. A., 1968.
(7) C. Susse, R. Epain et B. Vodar, *J. Chim. Phys.*, 11-12, 1966, p. 1502.
(8) P. W. Bridgman, *Proc. Amer. Acad. Arts Sc.*, 76, 1945, p. 9.

C. N. R. S.,
Laboratoire des Hautes Pressions,
1, place Aristide-Briand,
92-Bellevue,
Hauts-de-Seine.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Sur la formation de chlorure de tertiobutyle lors de l'étude de la pyrolyse du néopentane accélérée par* HCl. Note (*) de MM. **Jean Muller, Jean-Claude André, François Baronnet** et **Michel Niclause**, présentée par M. Maurice Letort.

Lors de l'étude, vers 450-500°C, de la pyrolyse du néopentane accélérée par HCl, l'analyse chromatographique des produits de réaction nous a permis de confirmer l'existence d'un produit supplémentaire, déjà observé (mais non identifié) par Anderson et Benson (1964).

Par diverses méthodes, nous avons pu montrer que ce produit est le *chlorure de tertiobutyle* (méthyl-2 chloro-2 propane).

Ce chloroalcane se forme *à tempétature ambiante*, après prélèvement des échantillons gazeux dans l'ampoule destinée à l'analyse, par réaction d'*addition* de HCl sur l'isobutène provenant de la décomposition du néopentane.

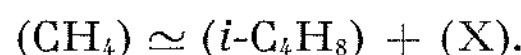
Vers 450-500°C, le néopentane se décompose thermiquement selon l'équation stœchiométrique primaire principale [(1), (2), (3)] :



$$\text{néo-}C_5H_{12} = CH_4 + i\text{-}C_4H_8.$$

Comme Anderson et Benson (4), nous avons constaté que HCl *accélère* fortement la formation des produits primaires principaux (CH_4 et i-C_4H_8). Ce résultat est en accord avec les prévisions faites à partir d'un mécanisme général d'accélération ou d'inhibition, par des corps hydrogénés, de la pyrolyse de substances organiques (5).

Mais, contrairement à ce qu'on pouvait prévoir, nous avons observé, lors de l'analyse chromatographique des produits de réaction, que la quantité d'isobutène était nettement *inférieure* à celle de méthane, l'écart étant d'autant plus important que le rapport $(HCl)_0/(\text{néo-}C_5H_{12})_0$ était plus élevé. De plus, nous avons observé, comme Anderson et Benson (4), la présence d'un *produit nouveau* (produit X) en quantité importante (comparable à celle de l'isobutène). Les concentrations des trois produits principaux étaient telles que :



$$(CH_4) \simeq (i\text{-}C_4H_8) + (X).$$

Anderson et Benson (4) n'ont pas identifié ce produit X, mais ils ont noté que son temps de rétention chromatographique pourrait être compatible avec celui d'un alcène ou d'un alcane ou d'un cyclane en C_5 ; un alcane en C_5 leur paraissait être l'hypothèse la plus vraisemblable, du fait que la pyrolyse du néopentane ne donne que des traces d'hydrogène.

Identification du produit X. — La chromatographie gazeuse nous a permis de conclure qu'en fait, ce produit X ne pouvait être ni l'isopentane, ni le pentane *n*-.

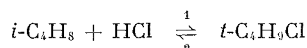
Compte tenu de nos chromatogrammes, une liste d'indices de Kovats sur phase apolaire (6) nous a conduits à penser qu'il pouvait s'agir de chlorure de tertiobutyle (méthyl-2 chloro-2 propane), résultat confirmé

par injection de ce composé dans le chromatographe. Une nouvelle confirmation a été obtenue en utilisant une colonne chromatographique de polarité différente.

Nous avons aussi utilisé des méthodes d'identification plus sûres, faisant appel à une séparation chromatographique, suivie d'un piégeage du produit X en sortie de colonne et d'un transfert de l'échantillon ainsi recueilli (couplage indirect) soit dans un spectrophotomètre infrarouge, soit dans un spectromètre de masse. Ces méthodes nous ont montré, sans ambiguïté, que le produit X était du *chlorure de tertiobutyle.*

Origine du chlorure de tertiobutyle. — L'apparition de chlorure de tertiobutyle lors de l'étude de la pyrolyse du néopentane accélérée par HCl est attribuable à une réaction d'*addition de* HCl *sur l'isobutène* provenant de la décomposition du néopentane.

Mais les données thermochimiques de la littérature [*cf.* par exemple [7]] indiquent que, vers 450-500°C, l'équilibre



$$i\text{-}C_4H_8 + HCl \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} t\text{-}C_4H_9Cl$$

est très nettement déplacé dans le sens (2) de la décomposition du chlorure de tertiobutyle.

Au contraire, vers 25°C, cet équilibre est fortement déplacé dans le sens (1) de la formation de t-C_4H_9Cl.

Les quantités importantes de chlorure de tertiobutyle dosées dans nos expériences de pyrolyse du néopentane en présence de HCl nous conduisent à penser que le chlorure de tertiobutyle observé se formait, non pas vers 450-500°C dans le réacteur, mais *à température ambiante,* après transfert des produits du réacteur dans l'ampoule destinée aux analyses chromatographiques.

Pour confirmer cette interprétation, nous avons effectué deux expériences de pyrolyse du néopentane en présence de HCl dans des conditions identiques, mais en faisant varier le délai entre la fin de la réaction (prélèvement) et le début de l'analyse chromatographique (1er essai : 5 mn; 2e essai : 40 h); la quantité d'isobutène dosée était beaucoup plus faible dans le second essai que dans le premier, tandis que pour t-C_4H_9Cl le comportement était opposé; en revanche, la quantité de méthane dosée était strictement la même dans les deux essais et était pratiquement égale à la somme i-C_4H_8 + t-C_4H_9Cl.

Notons enfin qu'en réalisant dans une cellule d'un spectrophotomètre infrarouge, un mélange i-C_4H_8-HCl à des pressions partielles suffisantes, nous avons observé, à température ambiante, la formation d'une quantité notable de t-C_4H_9Cl; la présence de néopentane ne modifie pas la vitesse de cette réaction d'addition, qui, en revanche, est accélérée par la vapeur d'eau.

Conclusion. — Dans l'étude de la pyrolyse du néopentane accélérée par HCl, le pic chromatographique, qui a déjà été observé (mais non identifié) par Anderson et Benson ([4]) et dont nous avons confirmé l'existence, est dû au *chlorure de tertiobutyle*. Ce produit se forme *à température ambiante*, après prélèvement des échantillons gazeux dans l'ampoule destinée aux analyses, par réaction d'*addition de* HCl *sur l'isobutène* provenant de la décomposition du néopentane.

Ceci impose d'utiliser le dosage du méthane (et non celui de l'isobutène) pour déterminer l'avancement de la réaction de pyrolyse du néopentane en présence de HCl.

(*) Séance du 10 janvier 1972.

([1]) J. Engel, A. Combe, M. Letort et M. Niclause, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 453.

([2]) F. Baronnet, M. Dzierzynski, R. Martin et M. Niclause, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 937; F. Baronnet, M. Dzierzynski, G. M. Côme, R. Martin et M. Niclause, Symposium international *Gas Kinetics*, Szeged (Hongrie), 8-11 juillet 1969, p. 73 et *Intern. J. Chem. Kinetics*, 3, 1971, p. 197.

([3]) M. P. Halstead, R. S. Konar, D. A. Leathard, R. M. Marshall et J. H. Purnell, *Proc. Roy. Soc.*, A, 310, 1969, p. 525.

([4]) K. H. Anderson et S. W. Benson, *J. Chem. Phys.*, 40, 1964, p. 3747.

([5]) M. Niclause, R. Martin, F. Baronnet et G. Scacchi, *Rev. Inst. Fr. Pétrole*, 21, 1966, p. 1724.

([6]) A. Hively et R. E. Hinton, *J. of Gas Chromatography*, 6, 1968, p. 203.

([7]) D. R. Stull, E. F. Westrum Jr et G. C. Sinke, *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*, John Wiley, New-York, 1969.

I. N. P. (E.N.S.I.C.)
et Université I de Nancy,
Département de Chimie physique
et de Pétrolochimie,
E. R. A. n° 136 du C. N. R. S.,
1, *rue Grandville,*
54-*Nancy,*
Meurthe-et-Moselle.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Mécanisme de formation de particules de noir de carbone par craquage thermique du benzène. Influence des paramètres de la réaction sur le nombre de particules formées.* Note (*) de MM. **Gilles Prado** et **Jacques Lahaye**, présentée par M. Maurice Letort.

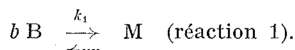
Les auteurs ont étudié, dans un système à courant gazeux, la formation de noir de carbone, au cours du craquage thermique de benzène dilué dans de l'azote. Ils ont mis en évidence un mécanisme de formation des particules qui fait intervenir, intermédiairement, des gouttelettes liquides.

Nous avons montré, que, durant la décomposition thermique du benzène dilué dans de l'azote, dans un système à courant gazeux [(1), (2)], la formation de particules de noir de carbone se présente comme un processus discontinu (3).

Nos résultats nous ont amenés à proposer récemment un modèle pour le processus de formation des noirs de carbone (4).

La détermination de l'influence de la durée de réaction et de la fraction molaire en benzène sur le nombre de particules formées apporte une preuve expérimentale au modèle proposé.

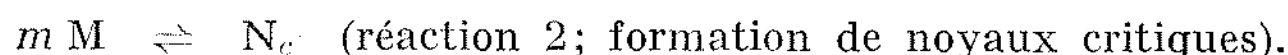
1. Modèle proposé pour la formation des noirs de carbone. — Le benzène (B) réagit selon des réactions chimiques d'ordre global voisin de 1, en donnant naissance à des macromolécules (M) :



$$b\,B \underset{\leftarrow\cdots}{\overset{k_1}{\longrightarrow}} M \quad \text{(réaction 1).}$$

La pression partielle des macromolécules croît avec la durée de réaction jusqu'à un temps t_c pour lequel la sursaturation (5) est suffisante pour entraîner la condensation des macromolécules en fines gouttelettes.

L'apparition de germes liquides fait tomber brutalement la sursaturation à une valeur proche de 1, et la formation d'autres germes devient impossible



$$m\,M \rightleftharpoons N_c \quad \text{(réaction 2; formation de noyaux critiques).}$$

Les macromolécules formées après la nucléation, font croître les germes existants :



$$N_c + M \overset{k_3}{\rightleftharpoons} N \quad \text{(réaction 3).}$$

Les gouttelettes liquides évoluent jusqu'à l'obtention de particules solides.

2. Résultats expérimentaux. — Les différents résultats ont été obtenus pour une température de réaction de 1110°C.

1° *Influence de la durée de réaction sur le nombre de particules formées.* — Selon le modèle proposé, le nombre N de particules de carbone doit demeurer constant, lorsque la durée de réaction est supérieure à la durée critique t_c.

C'est effectivement ce que l'on observe lorsque, pour une fraction molaire initiale du benzène de 6 %, la durée de réaction varie d'un dixième de seconde à une seconde (tableau I). Dans cet intervalle de temps, le diamètre arithmétique moyen d_A des particules passe de 1037 à 1340 Å.

TABLEAU I

t (s)	0,1	0,3	0,5	1
d_A (Å)	1037	1205	1234	1340
$N \times 10^{-10}$ (par cm^3 C_6H_6/N_2)	0,58	0,61	0,58	0,50

2° *Influence de la fraction molaire en benzène initiale sur le nombre de particules formées.* — Pour un hydrocarbure initial donné, la fraction molaire en macromolécules pour laquelle survient la condensation ne dépend que de la température de réaction. L'état du système chimique au sein duquel intervient le phénomène de nucléation est, par conséquent, indépendant de la fraction molaire en benzène initiale $[B]_0$. Il en résulte que le nombre de noyaux formés doit être constant lorsque $[B]_0$ varie. C'est ce que l'on constate expérimentalement comme le montre le tableau II dans lequel nous avons représenté le nombre de noyaux formés par unité de volume en fonction de $[B]_0$, pour une durée de réaction de 0,5 s.

TABLEAU II

$[B]_0$ (%)	1	2	4	6	8	10
[N] (par cm$^3 \times 10^{-10}$)	0,78	0,79	0,83	0,58	0,72	0,72

(*) Séance du 17 janvier 1972.

(¹) H. B. PALMER, J. LAHAYE et K. C. HOU, *J. Phys. Chem.*, 72, 1968, p. 348.

(²) J. LAHAYE, J. MÉNARD et J. B. DONNET, *J. Chim. Phys.*, numéro spécial, avril 1969, p. 92.

(³) G. PRADO, A. ECKHARDT et J. LAHAYE, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 433.

(⁴) J. LAHAYE, G. PRADO et J. B. DONNET, *Carbon black formation by pyrolysis of benzene* [*Tenth Biennal Conference on Carbon, Lehigh Univ.*, 1971, Summary of papers 62, p. 102 (imprimé par D. C. I. C.)].

(⁵) Pour une température donnée, la sursaturation est définie par le rapport de la pression p du constituant gazeux considéré à la pression d'équilibre liquide-vapeur p_e de ce composé.

Centre de Recherches sur la Physicochimie des Surfaces Solides, C. N. R. S., 24, avenue du Président-Kennedy, 68-Mulhouse, Haut-Rhin.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Réduction de l'oxyde de nickel par l'hydrogène. Effet promoteur exercé par une réduction limitée préalable par le n-butane.* Note (*) de MM. **Roger Frety**, **Henri Charcosset**, **Pierre Turlier** et **Yves Trambouze**, transmise par M. Marcel Prettre.

L'utilisation du butane comme agent de germination pour la réduction de l'oxyde de nickel par l'hydrogène conduit à une augmentation très marquée de la vitesse de réduction mesurée dans des conditions standard. Le protocole opératoire est décrit et les premières conclusions relatives au schéma d'attaque de l'oxyde par l'alcane sont présentées.

Nous avons précédemment montré [1] que l'oxyde de nickel traité vers 350°C sous pression de quelques 10^{-6} Torr peut être réduit à 240°C par l'hydrogène pur à une vitesse 5 à 6 fois supérieure à celle obtenue sans ce traitement préalable. Des clichés de microscopie électronique montrent que l'augmentation de réactivité est liée à la création d'un plus grand nombre de centres d'attaque [2]. Cette observation est en accord avec les résultats de B. Delmon, relatifs à d'autres traitements de germination artificielle [3]. Les centres de nucléation supplémentaires ont été identifiés. Il s'agit de microcristaux de nickel métallique formés par la réduction de l'oxyde par des vapeurs organiques issues en particulier de la graisse des rodages. Ces résultats conduisent à penser que la réactivité de l'oxyde de nickel vis-à-vis de l'hydrogène peut être augmentée encore davantage à l'aide d'un traitement adéquat par certains hydrocarbures.

Le méthane étant trop stable, nous avons choisi une paraffine à plus longue chaîne, le *n*-butane.

L'appareil de mesure est une thermobalance de type Mc Bain asservie [4] montée suivant le dispositif de Faraday. Il permet à la fois de réaliser *in situ* les traitements sous pression réduite ou par le butane, de mesurer les quantités de nickel ferromagnétique formé et de suivre la cinétique de réduction par l'hydrogène. Cet appareil ne possédant pas de circuit de circulation des gaz, nous avons opéré sur de faibles masses d'échantillon (30 mg) et utilisé un tube laboratoire spécial décrit par ailleurs [5]. Ce dernier accessoire permet d'interposer une paroi froide entre la zone réactionnelle et les rodages de l'appareil, lubrifiés avec une graisse silicone.

La présente étude a été menée avec le même lot d'oxyde que précédemment [[1], [2]].

Nous avons adopté le protocole suivant. L'échantillon est désorbé à la température du laboratoire sous une pression limite de 10^{-5} Torr jusqu'à équilibre de poids; les pièges de l'appareil sont refroidis à — 78°C, excepté celui du tube laboratoire. Le solide est alors chauffé à 200°C pendant 15 h

et une pression de 10 Torr de butane introduite dans l'appareil. La susceptibilité magnétique de l'oxyde est déterminée pour différentes valeurs du champ. La température est ensuite élevée à 420-430°C pendant des temps variables. Dans ces conditions, un début d'attaque de l'oxyde par l'hydrocarbure intervient. L'allure autocatalytique de ce phénomène est très prononcée. Après une certaine période de latence, la réaction démarre très rapidement puis semble s'arrêter bien avant réduction totale. Par la

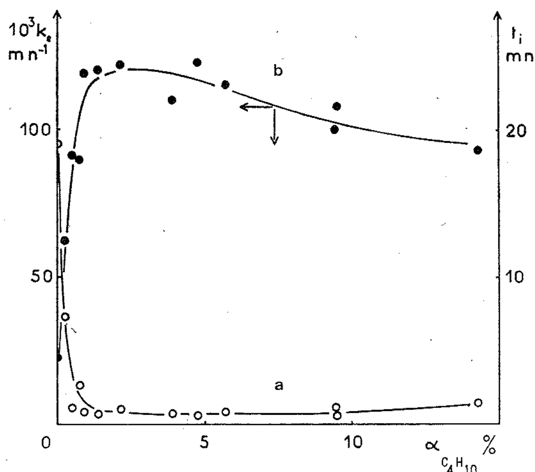


Fig. 1. — Variations, en fonction de la quantité de nickel formé lors d'une réduction préalable par le butane : (*a*) de la période d'induction t_i, (*b*) de la vitesse apparente de réduction k_e mesurées à 240°C sous une pression d'hydrogène de 130 Torr.

suite on détecte même une reprise de poids, attribuable au dépôt de carbone résultant du craquage du butane sur le nickel formé. La teneur en métal est déterminée, soit par dosage magnétique pour des taux de germination par l'alcane inférieurs à 0,03, soit, en dessus de 0,09, par comparaison entre les pertes de poids enregistrées dans l'hydrogène, d'un oxyde germé ou non. Aux taux de réduction intermédiaires, les valeurs obtenues par les deux méthodes coïncident correctement.

Après évacuation du butane, le solide est porté à 240°C et sa réduction poursuivie sous une pression d'hydrogène de 130 Torr. La température de tous les pièges est amenée préalablement à — 196°C.

La période d'induction t_i (mn) et la vitesse apparente de réduction k_e (mn^{-1}) définies comme précédemment [1] et rapportées à la masse initiale d'échantillon varient, en fonction du pourcentage de nickel créé lors de l'attaque par le butane, comme l'indiquent les courbes *a* et *b* de la figure 1. t_i et k_e deviennent pratiquement constants à partir d'une teneur en métal de 1 %. Le facteur d'accélération maximal obtenu est voisin de celui rapporté pour d'autres essais [1].

Des effets analogues s'observent avec d'autres hydrocarbures (n-hexane, cyclohexane) et avec le monoxyde de carbone ([6]). Des examens de microscopie électronique réalisés sur des échantillons partiellement réduits et après extraction du nickel ont montré que le nombre de centres d'attaque et le nombre de grains touchés dès le début de la réaction sont plus



Fig. 2 *a*

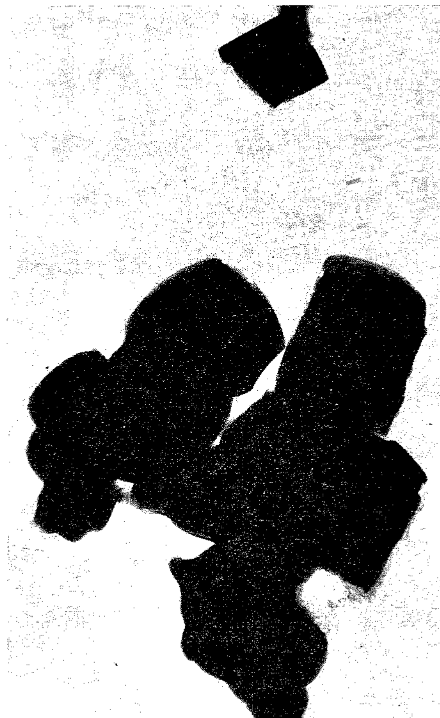


Fig. 2 *b*

Fig. 2. — Mise en évidence par miscroscopie électronique de dépôts de carbone sur l'oxyde de nickel partiellement réduit, après extraction de la phase métallique.

(*a*) Réduction par CO ($G \times 80\,000$) ($T = 400°C$, $p_{CO} = 500$ Torr, $\alpha \simeq 0{,}20$).

(*b*) Réduction par C_6H_{12} ($G \times 50\,000$) ($T = 400°C$, $P_{C_6H_{12}} = 55$ Torr, $\alpha \simeq 0{,}08$).

importants avec les réactifs carbonés qu'avec l'hydrogène. De plus, la réduction par les hydrocarbures progresse plus facilement en surface qu'en profondeur et des traces de carbone se localisent le plus souvent aux endroits où se trouvait le métal (*fig.* 2). Toutefois, la microscopie montre que les valeurs maximales de k_e observées à la suite des traitements de germination artificielle, décrits dans la présente Note, ne correspondent pas non plus à un schéma d'attaque quasi uniforme de la surface du solide par l'hydrocarbure. La forme de la courbe b de la figure 1 n'est donc pas attribuable à un recouvrement total de la surface de l'oxyde par des

germes de nickel dont la croissance se poursuivrait ensuite dans l'hydrogène dès que le pourcentage de la réduction préalable serait voisin de 1 %.

L'ensemble des résultats obtenus nous conduit à relier les variations observées de k_e au taux de recouvrement de l'oxyde de nickel par l'hydrocarbure et à l'encombrement stérique de ce dernier. De plus, les dépôts carbonés présents paraissent influer non seulement sur le nombre de germes, mais également sur la vitesse de leur grossissement en présence de H_2 [6]. Le fait que k_e varie très peu quand le taux de réduction de l'oxyde par le butane passe de 0,01 à 0,1 résulte d'effets de compensation entre plusieurs de ces facteurs.

(*) Séance du 24 janvier 1972.

(1) R. Frety, H. Charcosset, P. Turlier et Y. Trambouze, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1451.

(2) H. Charcosset, G. Dalmai, R. Frety et C. Leclercq, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 151.

(3) B. Delmon, *Introduction à la cinétique hétérogène*, Ed. Technip, Paris, 1969.

(4) G. El Shobaky, P. C. Gravelle, S. J. Teichner, Y. Trambouze et P. Turlier, *J. Chim. Phys.*, 64, 1967, p. 310.

(5) R. Frety, *Ann. Chim.*, 4, 1969, p. 453.

(6) H. Charcosset, R. Frety, G. Labbe, L. Tournayan et Y. Trambouze (à paraître).

Institut de Recherches sur la Catalyse du C. N. R. S.,
39, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne, Rhône.*

CATALYSE. — *Étude du dépôt de palladium sur silice et caractérisation de la dispersion.* Note (*) de MM. **Bernard Samanos, Pierre Boutry** et **Roger Montarnal**, présentée par M. Paul Laffitte.

La présente étude concerne la préparation des catalyseurs constitués de palladium déposé sur silice à partir de différentes solutions de sels métalliques. En présence de solutions ammoniacales de complexe de la forme Pd $(NH_3)_m^{++}$ $(X^-)_2$ (où $X^- = Cl^-$, NO_3^- ou $CH_3CO_2^-$), la silice se comporte comme un acide et donne lieu à des échanges cationiques qui favorisent l'obtention d'une grande dispersion du métal. Par ailleurs, un traitement de calcination approprié permet de faire varier dans un large domaine la dimension des cristallites de palladium.

Introduction. — La technique de dépôt d'un métal à la surface d'un support, la plus couramment utilisée, consiste à imprégner le support à l'aide d'une solution de sel métallique et à effectuer ensuite des traitements thermiques de décomposition et réduction à l'état de métal.

L'expérience montre que dans le cas du dépôt de palladium sur silice, l'état de dispersion du métal dépend fortement, en particulier, de la nature de la solution du sel métallique et des traitements thermiques. Nous avons été amenés à étudier les phénomènes intervenant et au cours de l'étape d'imprégnation et au cours des traitements de calcination.

1. Détails expérimentaux. — Avant utilisation, le support de silice est lavé à l'acide nitrique bouillant, puis rincé à l'eau distillée et séché. Sa teneur en sodium est alors d'environ 200.10^{-6}, sa surface spécifique de 220 m^2/g et son volume poreux de 120 ml pour 100 g. Deux types de solutions d'imprégnation ont été utilisés :

— solutions acides de nitrates de palladium;

— solutions ammoniacales de complexes de la forme Pd $(NH_3)_m^{++}$ $(X^-)_2$ ($X^- = Cl^-$, NO_3^- ou $CH_3\ CO_2^-$—).

Les rayons X, la microscopie électronique et la méthode volumétrique dynamique d'adsorption de CO ont constitué les méthodes de caractérisation du dépôt métallique.

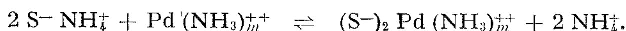
2. Nature des phénomènes intervenant au cours de l'imprégnation. — Immergé dans un excès des solutions précitées, le support de silice donne lieu aux deux possibilités suivantes :

— La concentration en métal reste constante et égale à la concentration initiale au cours du temps. Ainsi, dans le cas du nitrate de palladium en solution acide, aucune modification de la solution n'apparaît en présence du support, quelles que soient la concentration en métal et l'acidité de la solution, mettant en évidence une absence d'interaction support-solution. L'imprégnation se réduit à un simple processus de pénétration du liquide

dans les pores du support. L'évaporation du solvant conduit à un dépôt de nitrate de palladium par cristallisation.

— La concentration en métal diminue au cours du temps. C'est ce que l'on observe avec les complexes $Pd\ (NH_3)_m^{++}\ (X^-)_2$ en solution ammoniacale. Il existe donc une interaction support-solution comme il l'a déjà été signalé dans le cas de solutions ammoniacales de sel de platine ([1]) en présence de silice.

L'hypothèse d'un échange cationique ([2]) selon la réaction écrite ci-dessous où S représente le support, suppose :



$$2\ S^-\ NH_4^+ + Pd\ (NH_3)_m^{++} \rightleftharpoons (S^-)_2\ Pd\ (NH_3)_m^{++} + 2\ NH_4^+.$$

a. une interaction chimique silice-ammoniaque conduisant simultanément à la formation de $S^-NH_4^+$ par neutralisation des sites acides de Broenstedt par l'ammoniaque. La figure 1 montre que la quantité d'NH_4^+ « adsorbé » par gramme de support est une fonction croissante de la normalité de la solution ;

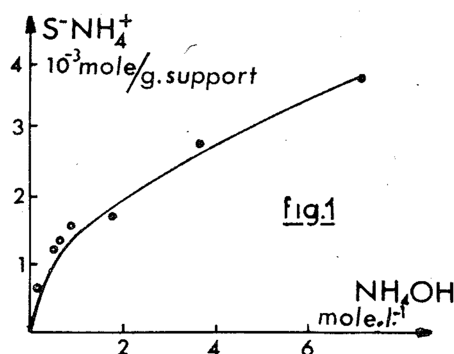
b. une réversivilité de l'adsorption par addition d'ions ammonium. En prenant le logarithme de la constante d'équilibre K, on obtient la relation

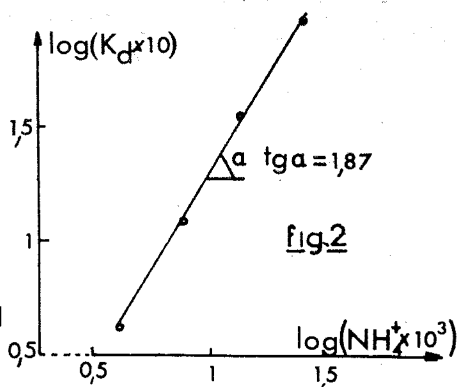
$$\log K_d = -\log K - 2 \log (S^-\ NH_4^+) + 2 \log (NH_4^+) \qquad \text{où} \quad K_d = \frac{Pd\ (NH_3)_m^{++}}{(S^-)_2\ Pd\ (NH_3)_m^{++}}.$$

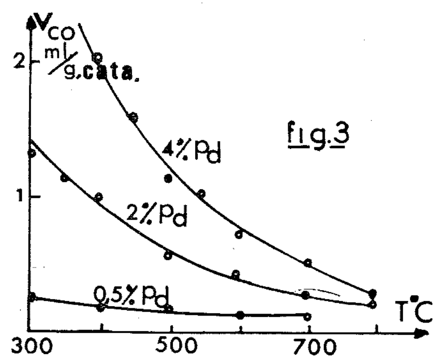
En se plaçant dans les conditions où $S^-NH_4^+$ varie peu, on doit obtenir une relation linéaire entre $\log K_d$ et $\log (NH_4^+)$. L'expérience (*fig.* 2) confirme quantitativement l'existence de l'équilibre d'échange cationique. A ce stade de préparation, la dispersion du palladium sur le support est infinie et il est intéressant de connaître son évolution dans les traitements ultérieurs de calcination.

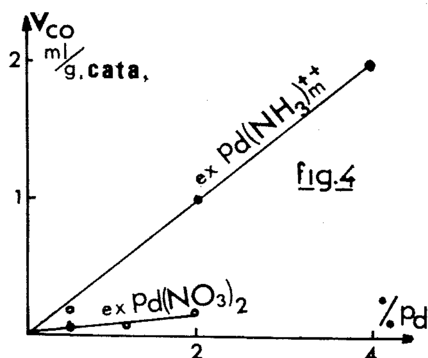
3. Influence de la température de calcination. — Après séchage les supports imprégnés sont calcinés à des températures comprises entre 300 et 800°C sous atmosphère d'air pendant 1 h puis réduits dans tous les cas à 150°C pendant 1 h dans un courant d'hydrogène pur.

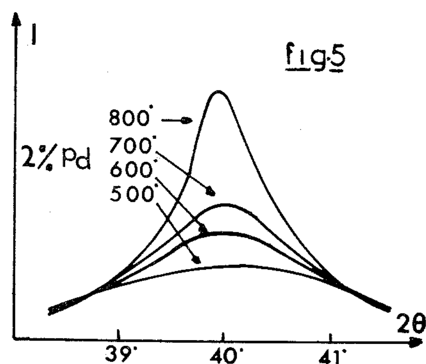
La technique d'imprégnation par échange cationique permet de mettre en évidence, de façon très nette, l'influence de la température de calcination sur la dispersion du métal (*fig.* 3) pour différentes teneurs en palladium (0,5, 2 et 4 %). Les courbes sont sensiblement homothétiques. Durant la calcination, aussi bien à 300 qu'à 800°C, le support n'a subi aucune transformation détectable. L'analyse de la dispersion par les rayons X (*fig.* 5) montre que la raie principale 111 du métal n'apparaît que pour des températures de calcination supérieures à 500°C. Pour deux températures croissantes, la largeur de la raie de diffraction diminue, confirmant l'augmentation de la taille des cristallites. Le microscope électronique (*fig.* 7 et 8)











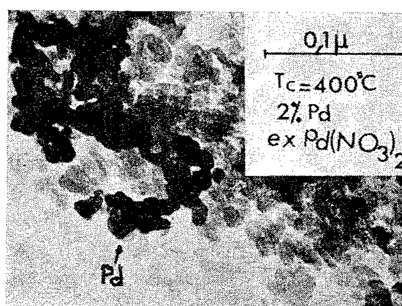


Fig. 6

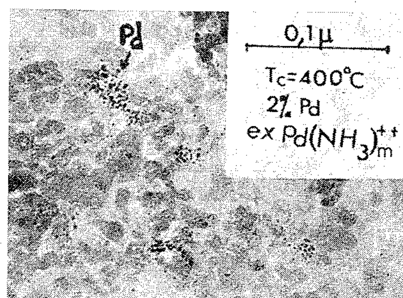


Fig. 7

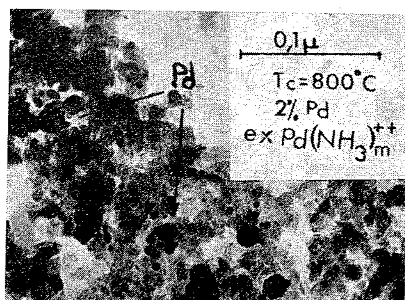


Fig. 8

permet de mesurer directement la grosseur de ces cristallites. Ainsi, en faisant l'hypothèse de cristallites de forme cubique parfaite, on a pu montrer qu'il existait une bonne corrélation entre les trois méthodes de caractérisation. La grosseur des cristallites varie entre 20 et 150 Å dans le domaine de température étudié,

Comparativement, à même température de calcination (400°C), les catalyseurs préparés à partir de solutions acides de nitrate de palladium présentent un état de dispersion du métal très inférieur à celui obtenu par échange cationique (*fig.* 4). Pour fixer les idées, signalons que dans le cas d'une stoechiométrie d'adsorption de 1-1 du CO sur le palladium, les volumes d'adsorption de CO de la figure 4 représentent respectivement 3,5 et 22 % des volumes théoriques calculés en supposant une couche monoatomique de palladium.

La taille des cristallites de palladium des catalyseurs obtenus à partir du nitrate de palladium est d'environ 140 Å (*fig.* 7), c'est-à-dire approximativement de diamètre moyen des pores.

Conclusion. — L'étude du dépôt de palladium sur silice a mis en évidence l'importance de la nature de la solution d'imprégnation. Dans le cas d'absence d'interaction support-solution, le dépôt du sel du métal par cristallisation conduit à une mauvaise dispersion. Au contraire l'existence d'interaction, qui correspond à l'utilisation des propriétés chimiques de la surface du support peut conduire à de bonnes dispersions si les traitements de calcination ne sont pas trop « violents ».

Bien que présentement limitées au cas du palladium sur silice, il semble que ces conclusions puissent être généralisées à d'autres supports et métaux.

(*) Séance du 4 octobre 1971.

(1) H. A. Benesi, R. H. Curtis et H. P. Studer, *J. Catalysis*, 10, 1968, p. 328.
(2) B. Samanos, *Thèse de Doctorat*, juin 1971, Paris.

Laboratoires
de l'Institut Français du Pétrole,
1 et 4, *avenue de Bois-Préau,*
92-*Rueil-Malmaison,*
Hauts-de-Seine.

ÉLECTROCHIMIE. — *Chronoampérométrie à variation linéaire de potentiel : effets des isothermes d'adsorption sur la formation d'un film superficiel soluble chimiquement.* Note (*) de Mme **Anne-Marie Baticle**, MM. **Philippe Lemasson**, **René Rudelle**, **Pierre Vennereau** et **Jacques Vernières**, présentée par M. Georges Champetier.

Le calcul des courbes courant-tension pour les modèles considérés a permis de comparer l'influence des isothermes du type Langmuir et Temkin. Dans tous les cas le rôle de la réaction chimique de dissolution reste prépondérant pour les faibles vitesses de balayage en tension.

La théorie de cette méthode chronoampérométrique a été examinée précédemment dans le cas de la formation d'une monocouche d'un composé superficiel. Un transfert de charges réversible [1] ou irréversible [2] et une réaction chimique de dissolution non réversible, associés à une étape d'adsorption rapide suivant le modèle de Langmuir, avaient été envisagés. Cependant dans certains cas, pour des taux de recouvrement compris entre 0,2 et 0,8, les hétérogénéités de la surface ainsi que les interactions entre les particules adsorbées, font que le mécanisme d'adsorption est plus justement traduit à partir d'un modèle proposé par Temklin [[3], [4]]. De ce fait, les modèles réactionnels proposés précédemment seront modifiés dans la mesure où l'on admettra que l'enthalpie libre standard d'adsorption varie linéairement avec le recouvrement suivant une loi du type

$$\Delta G_\theta = \Delta G_0 + \frac{r\,\theta}{RT}, \qquad (1)$$

ΔG_0 représentant l'enthalpie libre standard d'adsorption sur une surface nue ($\theta = 0$), ΔG_θ étant l'enthalpie libre standard d'adsorption pour un taux de recouvrement θ, et r le coefficient de Temkin exprimé en kcal.mol^{-1}.

Si l'on suppose la réaction de transfert électronique réversible, la relation liant le potentiel au taux de recouvrement θ s'écrira [3] :

$$\frac{FE}{RT} = \ln\left[\frac{\theta}{1-\theta}\right] + \frac{r\,\theta}{RT} - \ln K_1, \qquad \text{avec} \quad 0{,}2 < \theta < 0{,}8, \qquad (2)$$

où E, potentiel imposé à l'électrode, est mesuré par rapport au potentiel E_i correspondant à $\theta = 0$. On posera $E = vt$, v étant la vitesse de balayage en tension. θ et la densité de courant sont donc des fonctions de t. K_1 est le rapport entre les constantes de vitesses apparentes de la réaction de transfert dans les sens direct et inverse. Les autres paramètres ont leur signification habituelle.

Dans le cas où une réaction chimique de dissolution, supposée d'ordre un par rapport au taux de recouvrement, est associée à la réaction de transfert électronique, la densité de courant s'écrit [1] :

$$i = K\left(\frac{d\theta}{dt} + k_2\,\theta\right), \tag{3}$$

k_2 étant la constante de vitesse de la réaction chimique de dissolution, K étant la charge nécessaire pour former une monocouche en l'absence de la réaction chimique de dissolution.

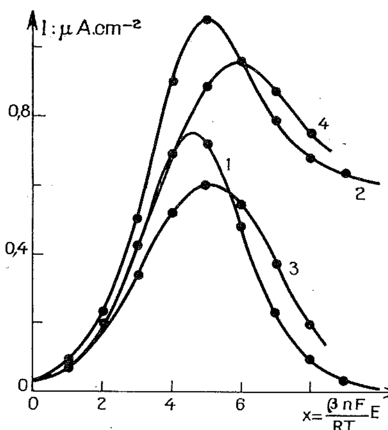


Fig. 1 *a*

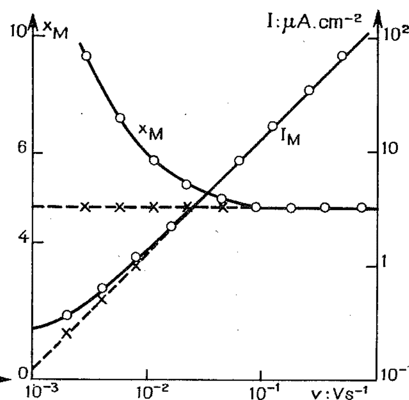


Fig. 1 *b*

Fig. 1 *a*. — Effets de la réaction chimique de dissolution et du coefficient r sur les courbes $I = f[(\beta\, n\, F/RT)\, E]$ dans le cas où la réaction de transfert est en quasi-équilibre. $v = 5.10^{-3}$ V.s^{-1}, $K_1 = 10^{-2}$, $n = 1$. (1) $k_2 = 0$, $r = 0$; (2) $k_2 = 2.10^{-2}$ s^{-1}, $r = 0$; (3) $k_2 = 0$, $r = 5$ kcal.mole^{-1}; (4) $k_2 = 2.10^{-2}$ s^{-1}, $r = 5$ kcal.mole^{-1}.

Fig. 1 *b*. — Variation de $x_M = (\beta\, n\, F/RT)\, E_M$ et I_M en fonction de la vitesse de balayage en tension dans le cas où $K_1 = 10^{-2}$, $k_2 = 2.10^{-2}$ s^{-1}; $r = 5$ kcal.mole^{-1}.

Dans l'expression de la vitesse de la réaction chimique, on ne tiendra pas compte des effets de l'hétérogénéité de surface, dans la mesure où la réaction chimique met en jeu une variation d'enthalpie libre plus importante que celle correspondant au coefficient de Temkin, r. En tenant compte des équations (2) et (3), la densité de courant s'écrira :

$$i = K\left\{\frac{v\,F}{RT}\left[\frac{1}{\theta}(1-\theta) + \frac{r}{RT}\right] + k_2\,\theta\right\}. \tag{4}$$

Compte tenu des équations (2) et (4), il est possible de calculer numériquement θ et i en fonction de E. La figure 1 *a* montre quatre types de courbes ainsi calculées pour différentes valeurs des paramètres k_2

et r. La réaction chimique de dissolution a pour effet de déplacer les courbes vers des domaines de potentiels plus positifs et d'augmenter l'amplitude du courant (cas d'une oxydation). Les variations du potentiel et du courant correspondant au maximum de la courbe $i = f(\mathrm{E})$ sont présentées sur la figure 1 *b*.

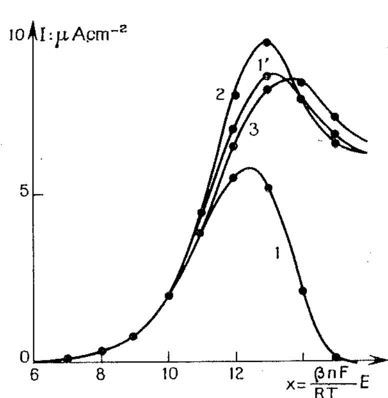


Fig. 2 *a*

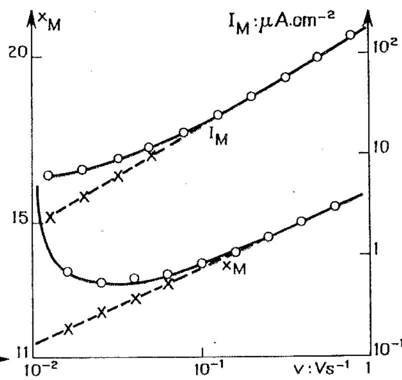


Fig. 2 *b*

Fig. 2 *a*. — Effet de la réaction chimique de dissolution et du coefficient r sur les courbes $\mathrm{I} = f[(\beta\, n\, \mathrm{F/RT})\, \mathrm{E}]$ dans le cas où la réaction de transfert est totalement irréversible $v = 3{,}2.10^{-2}\ \mathrm{V.s^{-1}}$; $k_1 = 10^{-10}\ \mu\ \mathrm{A.cm^{-2}}$. (1) $k_2 = 0$, $r = 5$ kcal.mole⁻¹ pour $k_2 = 0{,}2\ \mathrm{s^{-1}}$: $r = 5$ kcal.mole⁻¹ (1'); $r = 2{,}5$ kcal.mole⁻¹ (2); $r = 7{,}5$ kcal.mole⁻¹ (3).

Fig. 2 *b*. — Variation de x_{M} et $\mathrm{I_M}$ en fonction de la vitesse de balayage en tension dans le cas où $k_1 = 10^{-10}\ \mu\ \mathrm{A.cm^{-2}}$, $k_2 = 0{,}2\ \mathrm{s^{-1}}$ et $r = 5$ kcal.mole⁻¹.

Si la réaction de transfert électronique est totalement irréversible, l'expression du courant (cas d'une oxydation) devient

$$(5) \qquad i = k_1\,(1 - \theta)\exp\left[-\alpha \frac{r}{\mathrm{RT}}\theta\right]\exp\left[\frac{\beta\, n\, \mathrm{F}}{\mathrm{RT}}\,\mathrm{E}\right],$$

où α est un facteur de symétrie comparable à β, E le potentiel appliqué à l'électrode égal à $\mathrm{E}_i + vt$, k_1 la vitesse apparente de la réaction électrochimique.

L'équation différentielle (3) s'écrit, en tenant compte de l'équation (5) :

$$(6) \qquad \frac{d\theta}{dx} = \sigma\,(1 - \theta)\exp(-\mathrm{A}\,\theta)\exp(x) - \delta\theta,$$

en posant

$$\sigma = \frac{k_1 \exp\left(\dfrac{\beta\, n\, \mathrm{F}}{\mathrm{RT}}\,\mathrm{E}_i\right)}{\dfrac{\beta\, n\, \mathrm{F}}{\mathrm{RT}}\, v\, \mathrm{K}}, \qquad \delta = \frac{k_2}{\dfrac{\beta\, n\, \mathrm{F}}{\mathrm{RT}}\, v}, \qquad x = \frac{\beta\, n\, \mathrm{F}}{\mathrm{RT}}\, vt \quad \text{et} \quad \mathrm{A} = \alpha\frac{r}{\mathrm{RT}}.$$

L'intégration de l'équation (6) ne conduit pas à des solutions analytiques simples. Son intégration numérique a été réalisée à l'aide d'un ordinateur en utilisant la méthode de Taylor [2]. La figure 2 *a* présente les variations du courant en fonction de x. La figure 2 *b* montre les variations du potentiel E_M du maximum du courant en fonction de $\ln v$ et les variations du courant maximum I_M en fonction de v.

Dans les cas considérés précédemment, la réaction chimique de dissolution se manifeste par une déformation des courbes $E_m = f(\log v)$ et $I_m = f(v)$ pour les faibles valeurs des vitesses de balayage.

Par ailleurs les critères de réversibilité ou d'irréversibilité apparaissent pour les vitesses de balayage les plus élevées, vitesses pour lesquelles l'effet de la réaction chimique devient négligeable.

C'est également dans ce dernier domaine de vitesses qu'il est possible de déterminer le modèle gouvernant l'étape d'adsorption. En effet le rapport entre la quantité d'électricité mise en jeu pour atteindre le maximum de la courbe $I = f(E)$ et celle nécessaire au recouvrement total permet de calculer le terme de recouvrement relatif à ce maximum. Il a été montré [[3], [4]] que cette valeur de θ dépend fortement de l'isotherme d'adsorption.

De plus, pour de faibles vitesses de balayages en tension, le calcul montre que la valeur maximum du courant est produit pour des valeurs $\theta \geq 0,8$. De ce fait, le terme d'interaction de Temkin devient négligeable et l'estimation de la constante de vitesse de la réaction chimique de dissolution devient possible si la réaction de transfert électronique est réversible.

(*) Séance du 3 janvier 1972.

[1] A. M. Baticle, P. Lemasson, R. Rudelle, P. Vennereau et J. Vernières, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1589.

[2] A. M. Baticle, R. Rudelle, D. Schuhmann, P. Vennereau et J. Vernières, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 27.

[3] B. E. Conway et E. Gileadi, *Trans. Faraday. Soc.*, 58, 1962, p. 2493.

[4] P. Stonehart, H. A. Korlowska et B. E. Conway, *Proc. Roy. Soc.*, A, 310, 1969, p. 541.

Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,
1, place Aristide-Briand,
92-Bellevue, Hauts-de-Seine.

SPECTROCHIMIE. — *Spectre d'absorption électronique expérimental et théorique de l'ion* $[Ru^{II}Cl_5NO]^{2-}$. Note (*) de Mmes **Diana Guenzburger**, **Arlette Garnier** et M. **Jacques Danon**, présentée par M. Georges Champetier.

Le spectre d'absorption électronique $[Ru^{II}Cl_5NO]^{2-}$ a été déterminé expérimentalement et calculé par la méthode des orbitales moléculaires SCCC (Self-consistent charge and configuration).

A la suite de l'étude des spectres d'absorption électronique des ions complexes nitrosylés du ruthénium ([1]), nous avons étudié le spectre d'absorption en solution aqueuse du sel $K_2[Ru^{II}Cl_5NO]$. Ce spectre a été mesuré entre 15 000 et 52 000 cm^{-1} à l'aide d'un spectrophotomètre Cary 14, et est représenté sur les figures. Les positions des maximums d'absorption sont indiquées dans le tableau II.

TABLEAU I

Énergie des orbitales moléculaires (O. M.) de $[Ru^{II}Cl_5NO]^{2-}$ (en 1000 cm^{-1}).

O. M.	Énergie		O. M.	Énergie	
$1a_1$	—211,83	σ (Cl) σ (NO) (1 a_1 à 2 b_1)	$3b_1$	—107,62	π (Cl) (3 b_1 à 1 a_2)
$1e$	—206,27		$6a_1$	—106,70	
$2a_1$	—203,25		$5e$	—106,24	
$1b_1$	—201,65		$6e$	—102,46	
$3a_1$	—139,26		$1a_2$	—100,35	
$4a_1$	—128,85		$7e$	— 96,05	(71,1 % d_{xz}, d_{yz})
$2b_1$	—125,98		$2b_2$ (*)	— 95,56	(80,2 % d_{xy})
$2e$	—125,70	π (NO), σ (Cl)	$8e$	— 71,15	[92,7 % π* (NO)]
$3e$	—124,04	π (Cl)	$4b_1$	— 63,42	(60,5 % $d_{x^2-y^2}$)
$5a_1$	—123,63	π (Cl), σ (NO), σ (Cl)	$7a_1$	— 60,16	(58,9 % d_{z^2})
$1b_2$	—122,86	π (Cl)	$8a_1$	12,13	p (Ru)
$4e$	—114,23	π (Cl), π (NO)	$9e$	32,63	p (Ru)
			$9a_1$	80,37	s (Ru)

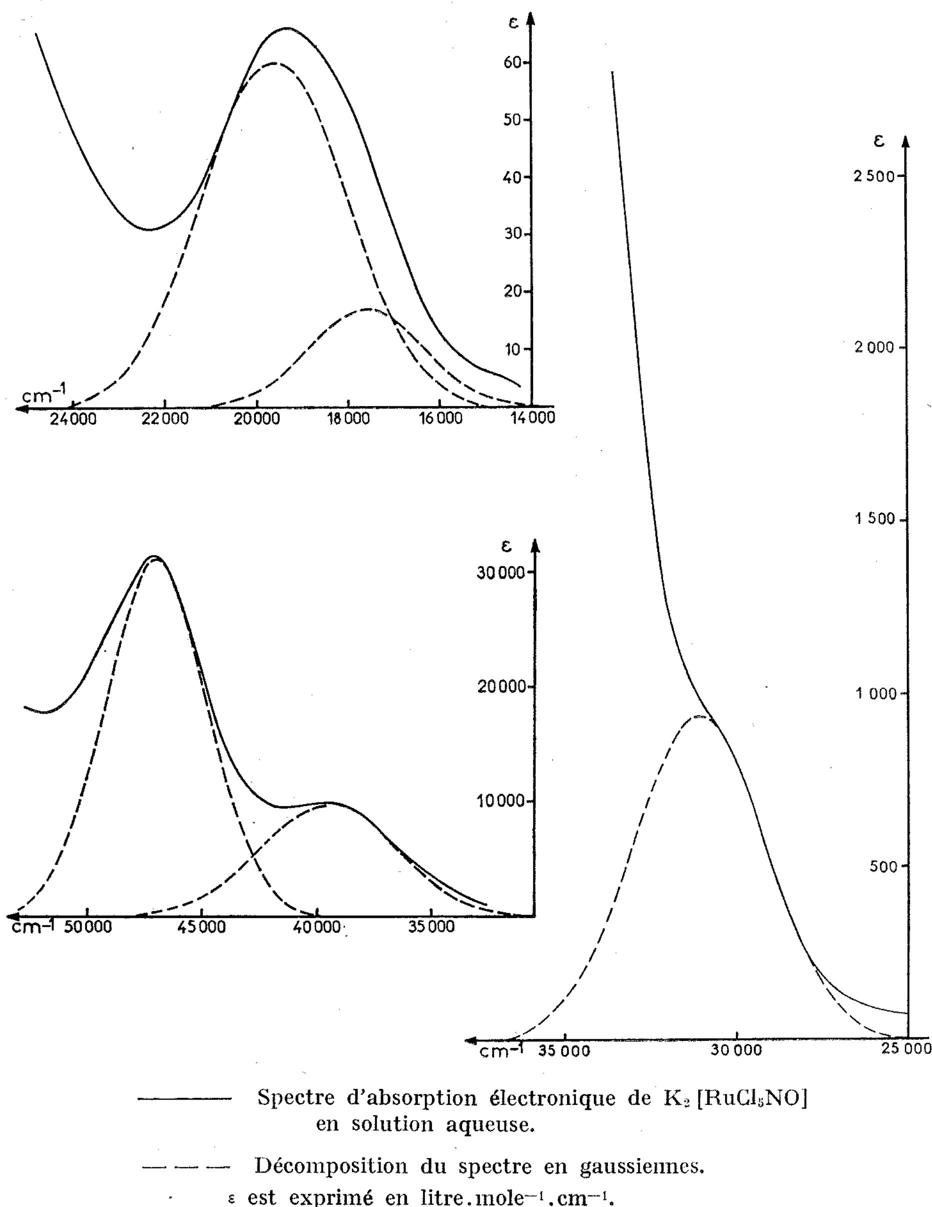
Niveaux d'énergie des orbitales du métal après itérations :

$4d = -102,56$; $5s = -78,13$; $5p = -37,12$.

(*) Dernière orbitale occupée.

Les orbitales moléculaires sont essentiellement composées des orbitales indiquées dans la troisième colonne du tableau.

Une détermination théorique du spectre a été effectuée à l'aide d'un calcul d'orbitales moléculaires utilisant la méthode SCCC-MO de Ballhausen et Gray ([2]). Les fonctions d'onde des orbitales de valence $4d$, $5s$ et $5p$ de Ru (+ 1) utilisées sont celles calculées par Basch et Gray ([4]); les potentiels d'ionisation des orbitales de valence (VOIP) du ruthénium proviennent de ([5]). Les fonctions d'onde de NO ainsi que les énergies des



——— Spectre d'absorption électronique de $K_2[RuCl_5NO]$ en solution aqueuse.

— — — Décomposition du spectre en gaussiennes.

ε est exprimé en litre.mole^{-1}.cm^{-1}.

orbitales σ, π et π* de NO proviennent de [3]; les fonctions d'onde atomiques de Cl pour l'atome neutre proviennent de [6] et les énergies des orbitales de valence s, p_σ et p_π de Cl de [7]. Remarquons que l'énergie de l'orbitale p_σ est de 10 000 cm^{-1} inférieure à celle de p_π. L'analyse des populations électroniques a été faite selon la méthode de Mulliken [8]. Les valeurs des distances interatomiques proviennent de [9]. Nous avons

considéré la symétrie du complexe comme étant C_{4v}, bien qu'une structure aux rayons X indique une valeur de 171° pour l'angle Ru—N—O. Les éléments non diagonaux de la matrice hamiltonienne ont été calculés à l'aide de la relation $H_{ij} = - FS_{jj}\sqrt{H_{ii}H_{jj}}$ (3). Nous avons obtenu, pour les transitions spectrales, des valeurs théoriques en accord raisonnable avec les valeurs expérimentales, en utilisant pour les paramètres F les valeurs suivantes : F_σ (métal-coordinat) = 1,9, F_π (métal-coordinat) = 1,8 et F (coordinat-coordinat) = 2,0.

Les niveaux d'énergie des orbitales moléculaires du $[Ru\,Cl_5NO]^{2-}$ ainsi obtenus sont donnés dans le tableau I.

Il est important de remarquer que, comme dans les complexes nitrosylés de cyanure [(1), (3)], nous avons trouvé par ce calcul un niveau électronique de basse énergie correspondant à une orbitale moléculaire qui est essentiellement une orbitale π^* du NO (*voir* tableau I).

Comme le spectre expérimental de $[RuCl_5NO]^{2-}$ ressemble fortement à celui de $[Ru(CN)_5NO]^{2-}$ et de $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ nous avons adopté pour son interprétation une attribution semblable des bandes; celle-ci est indiquée dans le tableau II.

TABLEAU II

Spectre expérimental et théorique de $[Ru^{II}Cl_5NO]^{2-}$

(a) ν_{obs} (cm⁻¹)	(b) ε_{max}	(c) $\Delta\nu_{1/2}$ (cm⁻¹)	(d) $f \times 10^2$	(e) ν_{calc} (cm⁻¹)	Attribution des bandes
17 600 (ép).	17	2 900	0,021	24 403	$^1A_1 \rightarrow {}^1E$ [2 $b_2 \rightarrow$ 8 e (π^* NO)]
19 600....	60	3 700	0,096	24 900	$^1A_1 \rightarrow {}^1A_1$ [7 $e \rightarrow$ 8 e (π^* NO)]
27 700 (ép).	112	6 700	0,32	30 355 (f)	$^1A_1 \rightarrow {}^1A_2$ (2 $b_2 \rightarrow$ 4 b_1)
32 100 (ép).	950	4 400	1,8	32 945 (f)	$^1A_1 \rightarrow {}^1E$ (7 $e \rightarrow$ 4 b_1)
39 500....	9 800	7 000	30	39 307 (f)	$^1A_1 \rightarrow {}^1E$ (7 $e \rightarrow$ 7 a_1)
				env. 43 000	T. C. $\pi_{Cl} \rightarrow 4\, d_{Ru}$
47 100....	31 000	5 100	68	env. 51 000	T. C. $\pi_{Cl} + \pi_{NO} \rightarrow 4\, d_{Ru}$
> 52 000....	Très fort	–	–	> 51 000	T. C. σ coordinat $\rightarrow d_{Ru}$

T. C. : Transfert de charge.
(a) Fréquences des maximums d'absorption.
(b) Coefficients d'absorption molaires après décomposition du spectre en gaussiennes.
(c) Largeurs à mi-hauteur des bandes.
(d) Force d'oscillateur des transitions, $f = 4{,}32.10^{-9}.\varepsilon_{max}.\Delta\nu_{1/2}$.
(e) Fréquences calculées des maximums d'absorption par la méthode SCCC.
(f) Valeurs corrigées de l'énergie de répulsion interélectronique en donnant aux paramètres de Racah les valeurs B = 0,4 et C/B = 4,633.

Une différence importante dans cette attribution est relative aux trois bandes à 39 500, 47 100 et > 52 000 cm⁻¹, dont les coefficients d'absorption sont très élevés; ces bandes sont certainement dues à des transitions de transfert de charge. Nous avons trouvé par le calcul une transition

d-d ($7\,e \rightarrow 7\,a_1$) à 39 300 cm^{-1} et nous pensons que cette transition est masquée par la bande de transfert de charge qui se situe à peu près à la même fréquence.

Contrairement à ce qui se passe dans les complexes cyanés, où il existe une orbitale π^*_{CN} vide pouvant recevoir des électrons du métal et où les bandes de transfert de charge sont du type métal $\rightarrow \pi^*_{CN}$, dans le cas de $[RuCl_5NO]^{2-}$ les transferts de charge du type ligande $\rightarrow$ métal. Selon Jørgensen [(10), (11)], ce genre de transitions a lieu entre les orbitales π ou σ des ligandes et le métal. Cela est bien en accord avec nos résultats théoriques, puisque la première bande (39 500 cm^{-1}) peut être attribuée à une ou plusieurs transitions des niveaux p_π (Cl) ($3\,b_1 - 6\,e$) vers les niveaux vides $4\,b_1$ et $7\,a_1$ qui sont essentiellement constitués par les orbitales $4\,d$ du métal, aucune transition entre le niveau $1\,a_2$ (100 % p_π Cl) et ces deux derniers niveaux n'étant permise (*voir* tableau I). On peut attribuer la deuxième bande (47 100 cm^{-1}) aux transitions π (Cl) + π (NO) ($4\,e \rightarrow 4\,b_1$, $7\,a_1$) du métal et la troisième ($>$ 52 000 cm^{-1}) dont le coefficient d'absorption est vraisemblablement de l'ordre de 50 000, à une transition σ (coordinat) $\rightarrow 4\,b_1$, $7\,a_1$ (métal).

Il faut remarquer que les deux transitions calculées métal $\rightarrow \pi^*$ (NO) ($2\,b_2 \rightarrow 8\,e$ et $7\,e \rightarrow 8\,e$) ne donnent pas un accord aussi satisfaisant que dans les calculs avec $[Ru(CN)_5NO]^{2-}$ et $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$. Il faut aussi remarquer que les ε de ces bandes interprétés comme étant des transferts de charge, sont très faibles.

(*) Séance du 31 janvier 1972.

(1) D. GUENZBURGER, A. GARNIER et J. DANON, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1205.

(2) C. J. BALLHAUSEN et H. B. GRAY, *Molecular Orbital Theory*, Benjamin, New-York, 1964.

(3) P. T. MANOHARAN et H. B. GRAY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 3340.

(4) H. BASCH et H. B. GRAY, *Theor. Chim. Acta*, 4, 1966, p. 367.

(5) V. I. BARANOVSKII et A. B. NIKOL'SKII, *Theoretical and Experimental Chemistry*, 3, 1970, p. 309.

(6) E. CLEMENTI, *Tables of Atomic Funetions*, supplement *a* (*Ab-initio Computations in Atoms and Molecules*) (*I. B. M. Journal of Research and Development*, 9, 1965, p. 2).

(7) H. BASCH, A. VISTE et H. B. GRAY, *J. Chem. Phys.*, 44, 1966, p. 10.

(8) R. S. MULLIKEN, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 1833.

(9) T. S. KODASHOVA et G. B. BOKII, *Zhurnal Strukturnoi Khimii*, 5, 1964, p. 250.

(10) C. K. JØRGENSEN, *Orbitals in Atoms and Molecules*, Academic Press, London, 1962. p. 101.

(11) C. K. JØRGENSEN, *Molecular Physics*, 2, 1959, p. 308.

D. G. et J. D. :
Centro Brasileiro de Pesquisas Fisicas, Rio de Janeiro, Brésil;
A. G. :
Département des Recherches physiques de la Faculté des Sciences, Laboratoire associé au C. N. R. S. n° 71, 9, quai Saint-Bernard, 75-Paris, 5e.

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Utilisation d'ions paramagnétiques pour l'étude de la fixation des ions aux polyélectrolytes de synthèse.* Note (*) de MM. **Pierre Spegt** et **Gilbert Weill**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude du déplacement chimique de l'eau en fonction de la concentration en ions Co^{++} en présence ou en absence de polyphosphate de tétraméthylammonium fournit directement le taux de fixation « sur sites » de l'ion Co^{++} et le nombre de molécules d'eau d'hydratation perdues lors de la fixation. La formation d'un complexe cobaltique est également mise en évidence par le déplacement de pseudo-contact observé pour le contre-ion tétraméthylammonium.

Dans l'élaboration de modèles d'interactions entre polyélectrolytes et leurs contre-ions, on est souvent amené à faire une distinction entre cations « fixés sur sites » et cations « piégés » dans le potentiel électrostatique du polyélectrolyte. L'un des critères que l'on peut retenir pour une fixation sur sites est le changement d'hydratation du cation lors de sa fixation; dans le cas de cations paramagnétiques les méthodes de résonance magnétique nucléaire permettent d'observer ce changement d'hydratation en suivant les modifications caractéristiques de la résonance des protons de l'eau en fonction de la concentration en cations paramagnétiques en présence ou en l'absence de polyélectrolyte.

Deux grandeurs peuvent être observées : le temps de relaxation et le déplacement chimique. Dans le premier cas, on utilise un ion paramagnétique ayant un temps de corrélation électronique de l'ordre de grandeur de la fréquence RMN; c'est ainsi qu'on s'est servi de l'ion Mn^{++} ($\tau_s \sim 10^{-9}$ s) pour étudier sa fixation sur certains sites spécifiques de biopolymères [1]. Dans la méthode, que nous avons employée, qui fait appel au déplacement chimique, on utilise, au contraire, un ion paramagnétique ayant un temps de corrélation électronique très court comme l'ion Co^{++} ($\tau_s \sim 10^{-12}$ s); cette méthode exige en effet d'opérer à des concentrations plus élevées et le déplacement chimique de la raie de l'eau, dû à l'interaction de contact de Fermi pour les molécules d'eau de la sphère d'hydratation en échange rapide avec l'eau libre du reste de la solution, ne peut être déterminé avec précision que si l'élargissement de la raie est suffisamment faible. Le déplacement chimique entraîné par la présence des ions paramagnétiques peut être relié directement au nombre de molécules d'eau présentes dans la sphère d'hydratation de l'ion [2]. L'introduction d'un polyélectrolyte dans la solution d'ions paramagnétiques provoque, par fixation sur sites, une modification du taux d'hydratation de l'ion fixé et, par conséquent, une variation du déplacement chimique par rapport à celui observé pour la solution avant l'introduction du poly-

électrolyte. Une étude en fonction de la concentration en ions paramagnétiques fournit donc directement le nombre de sites et le taux de déshydratation des ions fixés.

Pour mesurer les déplacements chimiques, nous avons asservi le champ d'un spectromètre HA 100 au signal du benzène placé dans un capillaire et nous avons repéré le déplacement chimique du signal de l'eau de la solution par rapport aus ignal des groupes méthyle du DSS (2.2-diméthyl 2-silapentane 5-sulfonate de sodium), pris comme référence interne à une

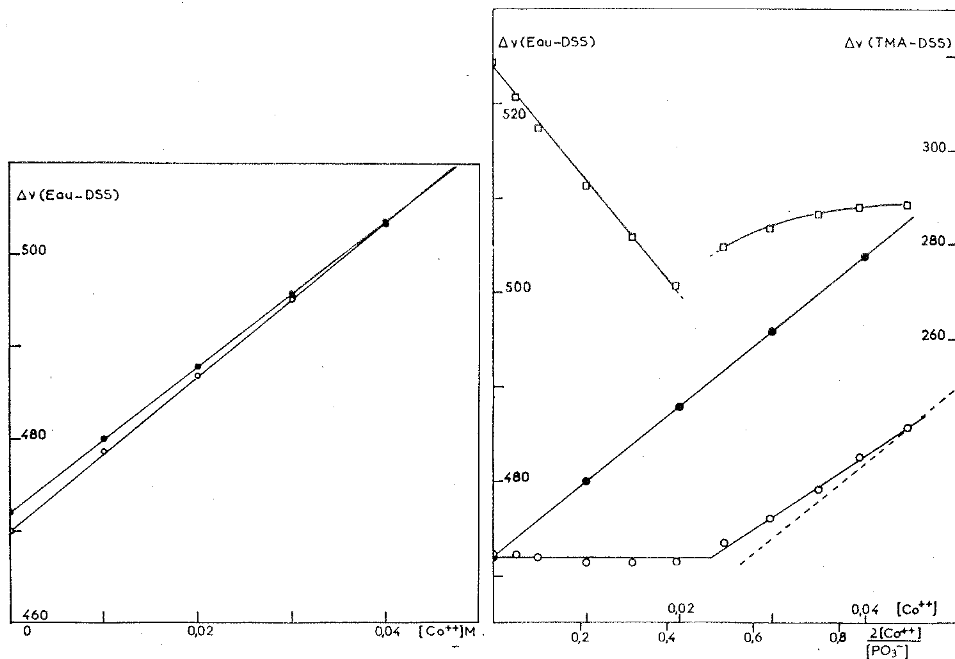


Fig. 1. — Variation de l'écart en fréquence (eau-DSS) :
○ en présence de 6 % de dioxanne,
● en absence de dioxanne,
en fonction de la concentration molaire en ions Co^{++}.

Fig. 2. — Variation des écarts de fréquence.
□ (TMA-DSS),
● (eau-DSS) en absence de polyphosphate,
○ (eau-DSS) en présence de polyphosphate ($9,3.10^{-2}$ M),
en fonction de la concentration molaire en ions Co^{++} (échelle supérieure) et en fonction de la concentration relative $2\,[Co^{++}]/[PO_3^-]$.

concentration de l'ordre de 1 %. Le choix de ce processus expérimental découle des précautions à prendre en ce qui concerne la substance utilisée comme référence; elle doit être insensible à la présence des autres constituants du système, en dehors des effets classiques de variation de la susceptibilité magnétique globale de l'échantillon que l'on peut observer sur la différence de glissement chimique apparent du benzène (cavité

cylindrique) et du DSS (cavité sphérique). Notons que certains auteurs ont utilisé comme signal de référence celui du dioxanne en solution dans l'eau; ce choix nous paraît peu sûr étant donné la présence d'interactions entre l'eau et le dioxanne, se manifestant par une variation de la différence de leurs déplacements chimiques en fonction de leur concentration relative. Dans ces conditions, la variation du déplacement chimique de l'eau en fonction de la concentration en ions Co^{++} dépend de la concentration en dioxanne (*fig.* 1). C'est ainsi, qu'avec notre façon d'opérer, nous n'avons trouvé aucune déshydratation de l'ion Co^{++} dans des solutions en excès de phosphate monosodique, contrairement aux résultats de Luz et Shulman ([2]).

Nous avons utilisé le processus expérimental décrit plus haut pour étudier la fixation de l'ion Co^{++} sur le sel de tétraméthylammonium (TMA) d'un polyphosphate. Dans la figure 2, nous avons porté l'écart en fréquence (eau-DSS) observé en absence et en présence de polyphosphate à une concentration molaire constante de 0,093, en fonction de la concentration molaire en ions Co^{++}. Tant que la concentration équivalente en ions ne dépasse pas environ 50 % de la concentration en groupes phosphate, le déplacement chimique de l'eau reste constant. La fixation s'effectue donc, soit avec une perte totale de l'eau d'hydratation de l'ion Co^{++} (soit 6 molécules d'eau), soit de telle sorte que les molécules d'eau d'hydratation résiduelles ne s'échangent plus que lentement. Aux concentrations supérieures, la variation de l'écart en fréquence tend à devenir parallèle à celle observée en l'absence de polyphosphate. Ce comportement reflète l'existence de deux modes de fixation. Le premier nécessite sans doute la chélation de l'ion Co^{++} par au moins deux groupes phosphates et intervient au début de la fixation; le fait qu'il soit prédominant jusqu'à une concentration relative de l'ordre de 50 % indique qu'il doit s'agir de sites formés par des groupes phosphate voisins sur la chaîne. La très faible déshydratation apparente que l'on observe pour les concentrations relatives supérieures à 50 % et qui se manifeste par une pente légèrement inférieure à celle de la droite obtenue en l'absence de polyphosphate, peut s'expliquer par la compétition entre une fixation sur un petit nombre de sites et la substitution partielle des ions Co^{++} aux ions TMA^{+} dans le potentiel attractif du polyion. Le nombre de sites pouvant chélater un ion divalent peut, en effet, dépendre de la flexibilité du polyion qui, elle-même, est fonction de la charge résiduelle et de la force ionique de la solution.

Les protons de l'ion TMA^{+} permettent de suivre également la variation du déplacement chimique du signal de cet ion avec la concentration en ions Co^{++}. Cette variation, d'aspect inattendu *a priori* (*fig.* 2), fournit en fait des renseignements supplémentaires sur le mode de fixation de l'ion paramagnétique. Nous nous contenterons de donner ici une explication qualitative de cette variation par la formation, sur le polyion,

d'un complexe de cobalt dont l'asymétrie se reflète dans celle de son tenseur gyromagnétique électronique. Les molécules de TMA subissent, au voisinage d'un cobalt fixé, un déplacement chimique du type « pseudo-contact » analogue à celui décrit par Mc Connell et Robertson (3) et mis à profit dans les techniques de déplacement chimiques par chélates de terres rares (4). Le déplacement observé, tenant compte d'une diffusion rapide des ions TMA^+, correspond à la moyenne des champs locaux sur toutes les positions du TMA^+ dans la solution. Cette dernière hypothèse a été vérifiée par addition d'ions TMA^+ en excès à la solution. La partie initiale de la variation (*fig.* 2) est proportionnelle au nombre d'ions Co^{++} fixés, compte tenu du faible rayon d'action du terme de pseudo-contact. Le brusque changement de pente qui se produit sensiblement à la même concentration relative que celle correspondant à la fin de la fixation avec déshydratation complète, est liée à la compétition entre les nouveaux ions Co^{++} ajoutés et les ions TMA^+. Ces derniers sont alors progressivement éloignés du polyion et leur déplacement chimique moyen tend à se rapprocher de celui de l'ion TMA^+ en l'absence de polyélectrolyte.

L'ensemble de ces résultats permet donc une nouvelle approche du problème de la fixation des cations sur les polyélectrolytes de synthèse. La connaissance du nombre d'hydratation de l'ion fixé doit permettre de déduire des mesures de densité et de relaxation acoustique qui dépendent de la variation totale de volume lors de la fixation [(5), (6)], des renseignements plus quantitatifs.

(*) Séance du 31 janvier 1972.

(1) J. Eisinger, R. G. Shulman et B. Szymanski, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, p. 1721; J. Eisinger, F. Fawaz-Estrup et R. G. Shulman, *Ibid.*, 42, 1965, p. 43.

(2) Z. Luz et R. G. Shulman, *J. Chem. Phys.*, 43, 1965, p. 3750.

(3) H. M. Mc Connell et R. E. Robertson, *J. Chem. Phys.*, 29, 1958, p. 1361.

(4) C. C. Hinckley, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 5160.

(5) M. Eigen et L. de Maeyer, *Techniques of Organic Chemistry*, VIII, Ed. A. Weissenberger, Wiley, 1963, p. 895.

(6) R. Zana, C. Tondre, M. Rinaudo et M. Milas, *J. Chim. Phys.*, 9, 1971, p. 1258.

Centre de Recherches sur les Macromolécules,
6, *rue Boussingault,*
67-*Strasbourg,*
Bas-Rhin.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sulfonation de molécules modèles des eis-1-4-polyiosoprènes.* Note (*) de MM. **Pierre François Casals, Jacques Francaix** et **Christian-Pierre Pinazzi**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans le cadre d'une étude sur modèles de réactions de modification appliquables aux *cis*-1.4-polyisoprènes, nous avons réalisé sur deux modèles, le méthyl-4 octène-4 et le diméthyl-4.8 dodécadiène-4.8, la sulfonation par l'anhydride sulfurique sous forme de complexes. Cette réaction fournit principalement deux acides sulfoniques β, γ-éthyléniques pour chaque modèle. La comparaison des résultats obtenus avec ceux observés dans les mêmes conditions pour le polyisoprène naturel, permet de vérifier la représentativité de ces deux modèles vis-à-vis de la réaction de sulfonation.

La sulfonation du polyisoprène naturel par le complexe [1] anhydride sulfurique-dioxanne 1 : 1 dans le dichloro-1.2 éthane a été étudiée [2], elle conduit a deux modifications de l'unité isoprènique à savoir le motif acide sulfonique β, γ-insaturé (I) et le motif cyclique (II) (*fig.* 1).

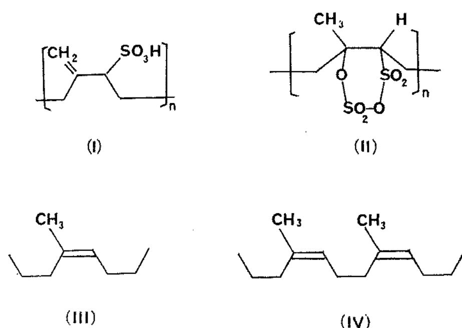


Fig. 1

Par ailleurs l'étude de la sulfonation d'alcènes a montré [3] que cette réaction peut conduire, en plus des composés correspondant aux structures (I) et (II), à d'autres produits tels que des acides sulfoniques α, β-éthyléniques ou β-hydroxylés.

Nous avons appliqué cette réaction à deux modèles des *cis*-1.4-polyisoprènes qui présentent respectivement une et deux unités monomères : le méthyl-4 octène-4 (III) et le diméthyl-4.8 dodécadiène-4.8 (IV) préparés selon les méthodes déjà décrites [4].

Nous avons réalisé la sulfonation de ces deux modèles dans les conditions utilisées [2] pour le polymère naturel (complexe SO_3-dioxanne 1 : 1 dans le dichloro-1.2 éthane). La réaction conduit à des acides sulfoniques β, γ-éthyléniques, isolés sous forme de sels de sodium, correspondant respec-

tivement aux structures (V_a) et (V_b) dans le cas du modèle à un motif, (VI_a) et (VI_b) dans le cas du modèle à deux motifs, dans les proportions indiquées (*fig.* 2).

Ces acides sulfoniques très hygroscopiques et instables n'ont pu être isolés à l'état libre, mais seulement sous forme de sels de sodium. Le milieu réactionnel résultant du traitement des modèles par le complexe, est traité à froid par du carbonate de baryum. Les sulfonates de baryum solubles dans l'eau, sont ainsi séparés du sulfate insoluble et transformés ultérieurement par le sulfate de sodium. Le rendement global est dans les deux cas de 80 % ; les produits se présentent sous forme de cristaux incolores très hygroscopiques. L'analyse indique la présence d'une molécule H_2O par groupe SO_3Na. La déshydratation est difficile et elle entraîne une décomposition.

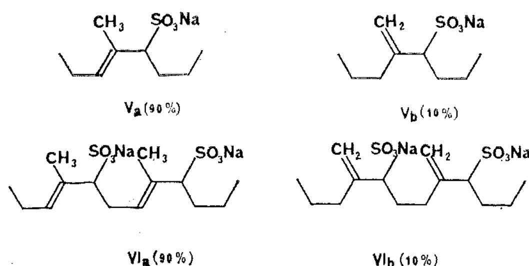


Fig. 2

La structure de ces sels a été établie par spectroscopies infrarouge, ultraviolette et RMN. Les caractéristiques des dérivés principaux (V_a) et (VI_a) sont les suivantes :

— Méthyl-2 propyl-1 pentène-2 sulfonate de sodium (V_a), $C_9H_{17}SO_3Na$, H_2O ; F (déc.) 100°C. Le spectre de RMN en solution dans D_2O présente les signaux suivants : singulet, $\delta = 1{,}70.10^{-6}$, intensité 3 H ($CH_3{-}C{=}C$) ; triplet, $\delta = 3{,}3.10^{-6}$, intensité 1 H ($H{-}C{-}SO_3Na$) ; triplet, $\delta = 5{,}70.10^{-6}$, intensité 1 H ($H{-}C{=}C$).

— Diméthyl-4.8 dodécadiène-3.7 disulfonate-5.9 de sodium (VI_a), $C_{14}H_{24}S_2O_6Na_2$, 2 H_2O ; F (déc.) 260°C. Le spectre de RMN en solution dans D_2O présente les signaux suivants : singulet (6 H), $\delta = 1{,}90.10^{-6}$ ($CH_3{-}C{=}C$) ; triplet (2 H), $\delta = 5{,}61.10^{-6}$ ($H{-}C{=}C$). Un signal d'intensité 2 protons à $\delta = 3{,}80.10^{-6}$ peut encore ici être attribué à des protons du type $H{-}C{-}SO_3Na$.

La purification des composés secondaires (V_a) et (VI_b), est délicate et elle n'a pu être menée à bien. Toutefois, les fractions enrichies montrent en RMN, outre la disparition du pic caractéristique du motif $CH_3{-}C{=}C$, l'apparition d'un signal à $5{,}10.10^{-6}$ attribuable à la structure $>C{=}CH_2$. Le spectre infrarouge (dispersion) confirme par une bande à 890 cm^{-1}

la présence de ce groupe méthylène *exo*. Le dosage par RMN utilisant les signaux des protons vinyliques indique une proportion de 10 % de l'isomère *exo* dans les deux cas.

Nous n'avons pu mettre en évidence au cours de la sulfonation de (III) et (IV) ni l'acide sulfonique α, β-éthylénique, ni l'acide sulfonique β-hydroxylé qui résulteraient de l'hydrolyse d'un composé cyclique du type (II) analogue à celui observé dans le cas du polyisoprène. Cette absence de sultone s'explique de manière satisfaisante si l'on applique à (III) et (IV) le mécanisme de transfert concerté proposé par Arnold et Dowdall ([5]) et illustré par les exemples de (III) *trans* et *cis* (*fig.* 3).

Il est a noter que les modèles utilisés ici — bien que nous ayant paru satisfaisants pour une première étude — sont des mélanges d'isomères

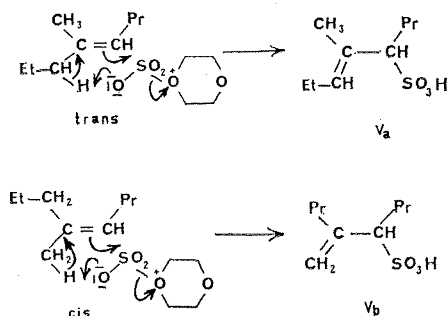


Fig. 3

correspondants aux structures *cis* et *trans* des doubles liaisons carbone-carbone [dans le cas de (III) les proportions sont 55 % de *trans* et 45 % de *cis*]. D'autre part nous ne pouvons affirmer que (V_a) ne provient que de l'isomère *trans* et (V_b) que de l'isomère *cis*, l'inverse n'étant pas impossible dans l'hypothèse du mécanisme ci-dessus ([5]). De plus l'isomérisation en milieu acide de (V_b) en (V_a) est facile et les proportions observées peuvent de pas refléter les pourcentages de *cis* et *trans* présents dans le carbure de départ. Nous envisageons l'utilisation de modèles stéréoréguliers dont la préparation a été décrite récemment ([6]), pour tenter d'élucider ce problème.

Nous avons comparé les résultats obtenus dans le cas de la sulfonation du polymère naturel ([2]) avec ceux mentionnés ci-dessus. Dans les deux cas il y a formation de composés β, γ-insaturés. La différence porte sur la proportion d'acide à double liaison *exo* qui semble élevée dans le cas de la substance macromoléculaire et qui n'est obtenu qu'à raison de 10 % sur modèle. Les résultats observés sur modèles peuvent nous inciter à reconsidérer les structures obtenues dans le cas du polymère, ce qui est la finalité des études sur modèles. Toutefois il se peut que cette différence s'explique encore dans l'hypothèse du mécanisme concerté déjà signalé ([5]). Sur les modèles, peu encombrés, c'est la double liaison la plus substituée qui est

obtenue (sans doute aussi bien à partir du modèle *cis* que *trans*) par arrachement d'un hydrogène du groupe CH_2 en α de l'insaturation. Sur le polyisoprène la liaison double se forme à partir du groupe méthyle d'accès plus facile puisqu'il est relativement dégagé par la stéréochimie *cis* du polymère.

La structure cyclique (II) observée dans le cas de la sulfonation du polyisoprène [2] n'a pas été observée sur modèle, pas plus que les acides sulfoniques β-hydroxylés ou les acides sulfoniques α, β-éthyléniques qui résulteraient de l'ouverture de (II) par hydrolyse, cette dernière n'étant pratiquement pas possible dans le cas du polymère.

Nous avons effectué la sulfonation par d'autres agents, tels que le complexe SO_3-diméthylaniline qui du fait de sa plus grande stabilité conduit à des rendements en produits sulfonés beaucoup plus faibles.

La réduction des produits obtenus par sulfonation des modèles pourrait être l'un des premiers stade du pontage par le soufre, ceci pourrait constituer une contribution à la théorie de la vulcanisation.

L'étude de la sulfonation sur modèle a permis de mettre en lumière des structures d'unités monomères qui n'avaient pas été observées au cours de l'étude du polymère. Nous pensons que l'utilisation de modèles à trois et à quatre motifs, ainsi que d'alcènes stéréoréguliers purs [6] doit permettre de faire progresser l'étude de la sulfonation des polyalcadiènes.

(*) Séance du 20 décembre 1971.

[1] (*a*) Y. F. Meshenni et N. Y. Lovganich, *Zh. Onsh. Khim.*, 30, 1960, p. 1755; (*b*) C. M. Sutter, P. B. Evans et J. M. Kieffer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 538.

[2] R. Pautrat, R. Cheritat et J. Marteau, Brevet français n° 69.41.159 du 28 novembre 1969.

[3] E. E. Gilbert, *Sulfonation and Related Reactions*, Interscience Pub., New-York, 1965, Chap. I et II.

[4] C. Pinazzi, D. Reyx, G. Levesque et M. Gueniffey, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 689.

[5] R. T. Arnold et J. F. Dowdall, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 2590.

[6] C. Pinazzi et D. Reyx, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 526.

Faculté des Sciences,
Laboratoire de Physicochimie
et Photochimie organiques,
route de Laval,
72-Le Mans, Sarthe.

CHIMIE DE COORDINATION. — *Quelques données sur des complexes moléculaires du vanadium* (IV) *et du manganèse* (II) *avec le groupement* PH_2O_2. Note (*) de MM. **Jean Sala-Pala**, **René Kergoat** et **Jacques-E. Guerchais**, présentée par M. Georges Champetier.

Le champ des coordinats est très peu déformé dans les nouveaux complexes Mn $(PH_2O_2)_2$ (ophen), Mn $(PH_2O_2)_2$ (dipy). Une symétrie C_{4v} est proposée pour VO $(PH_2O_2)_2$, H_2O.

Les résultats obtenus par quelques méthodes physiques sur trois composés contenant le coordinat hypophosphite : Mn $(PH_2O_2)_2$ (ophen), composé I; Mn $(PH_2O_2)_2$ (dipy), composé II; VO $(PH_2O_2)_2H_2O$, composé III; (ophen : orthophénanthroline; dipy : dipyridyle) sont rapportés dans cette Note. Les nouveaux complexes du manganèse ont été synthétisés de la manière suivante : à 4 g (2.10^{-2} moles) de Mn $(PH_2O_2)_2$, H_2O, dissous dans le minimum d'eau, on ajoute une solution alcoolique concentrée du coordinat organique (2.10^{-2} moles). Par évaporation, des précipités cristallins de couleur jaune pâle apparaissent. Ils sont filtrés et séchés sous vide (P_2O_5). Cette méthode diffère de celle récemment proposée par Brun et Dumail [1] pour des complexes du cobalt et du zinc avec la pyridine. Le composé du vanadium déjà signalé [2], s'obtient par dissolution de l'hydroxyde VO $(OH)_2$ dans de l'acide hypophosphoreux à 10 %. Les base organiques précédentes n'ont pas pu être fixées sur le composé III. Les dosages microanalytiques, donnés sous forme de pourcentages, sont les suivants (entre parenthèses sont indiquées les valeurs théoriques) :

Composé I : C 39,34 (39,48), H 3,33 (3,31), N 7,78 (7,67), P 17,20 (16,95);
Composé II : C 34,44 (35,22), H 3,63 (3,55), N 8,10 (8,21), P 18,66 (18,14);
Composé III : P 28,93 (28,82), H 2,83 (2,81).

La conductivité molaire équivalente, déterminée à partir d'une solution 10^{-3} M dans le nitrobenzène, est de l'ordre de 0,5 $\Omega^{-1}.cm^2.mole^{-1}$ pour le composé I (le composé II n'est pas suffisamment soluble) et montre que les groupements PH_2O_2 se comportent comme coordinat.

Le spectre infrarouge du composé III (tableau) présente le nombre de bandes théoriquement attendu pour une symétrie C_{2v} du groupement PH_2O_2. Il semblerait donc que les deux coordinats hypophosphite jouent, dans ce cas, le même rôle dans l'entourage du métal. Pour les complexes I et II, il n'en est pas de même, les bandes d'absorption présentent de nombreux éclatements, provenant soit de déformation dans le cristal, soit d'un comportement différent des deux groupements PH_2O_2, l'un pouvant, par exemple, intervenir comme chélate et l'autre servir de pont entre deux atomes métalliques. Les déplacements des bandes d'absor-

ption s'effectuent de façon très désordonnée et impossible à expliquer de manière rigoureuse. Les pics dus aux bases organiques révèlent par leur position et leur dédoublement, la coordination au métal par l'intermédiaire des atomes d'azote ([3]).

TABLEAU

Fréquences (en cm^{-1}) *et attribution proposée des bandes d'absorption infrarouge de la partie inorganique des complexes.*

$Mn(PH_2O_2)_2$ (dipy)	$Mn(PH_2O_2)_2$ (ophen)	$VO(PH_2O_2)_2, H_2O$	Attribution
–	–	3 520-3 460 (massif)	$\nu(H_2O)$
2 330 ép, 2 315 TF, 2 272 ép	2 325 F, 2 305 F	2 442 M, 2 420 F	$\nu(PH_2)$
–	–	1615 M	$\delta(H_2O)$
1225 TF, 1191 TF, 1172 TF	1220 F, 1204 ép, 1183 TF	1135 TF	$\nu_{as}(PO_2)$
1148 F, 1143 ép	1157 F, 1145 ép	1116 TF	$s(PH_2)$
1093 F, 1090 ép	1087 (?)	1072 TF	$\omega(PH_2)$
1059 TF, 1050 ép	1070 TF, 1058 TF	1045 TF	$\nu_s(PO_2)$
–	–	975 TF	$\nu(VO)$
–	–	920 tf	$\tau(PH_2)$
810 TF	810 TF	811 TF	$r(PH_2)$
451 F	482 F	518 F	ν (VO coordinat) ou $s(PO_2)$

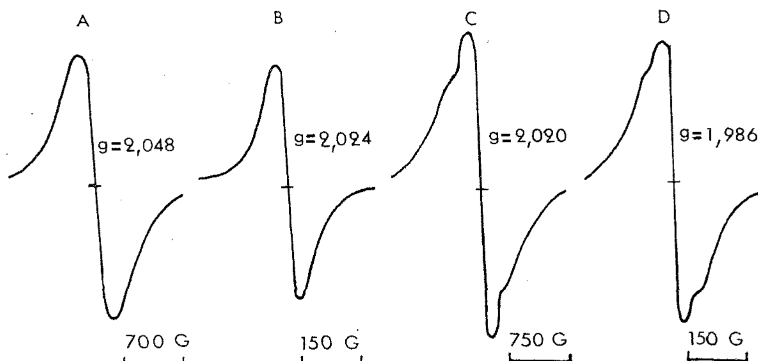
TF : très fort; F : fort; M : moyen; f : faible; tf : très faible.
ν : vibration de valence; ω : oscillation; τ : torsion; r : balancement.
s : cisaillement; δ : déformation.
ν_{as} : vibration asymétrique; ν_s : vibration symétrique.

Pour le composé III, la fréquence ν (VO) confirme la présence d'un atome d'oxygène terminal et les bandes de l'eau semblent caractéristiques d'eau de cristallisation ou au moins d'une eau très faiblement liée au métal. Sur le diagramme A. T. D. (vitesse de chauffe 10°C/mn), la perte d'eau est accompagnée d'un phénomène endothermique à 152-153°C.

Les spectres de résonance paramagnétique électronique ([4]), enregistrés à l'état solide à la température ambiante, révèlent l'existence d'une bande unique et régulière (*fig.*) dans le cas des composés I et II, très légèrement accidentée pour les complexes $VO(PH_2O_2)_2$, H_2O et $Mn(PH_2O_2)_2$, H_2O. Les valeurs du facteur g sont les suivantes : 2,024 pour I, 2,048 pour II, 1,986 pour III.

Les valeurs du moment magnétique pour les deux complexes du manganèse ont été déterminées à température ambiante (5,81 M. B. pour I, 5,75 M. B. pour II). Les transitions *d-d*, normalement très faibles, sont masquées par les fortes bandes de transfert de charge dans le domaine du visible. La valeur trouvée pour le composé du vanadium (1,89 M. B.)

est voisine de celle théoriquement attendue (1,73 M. B.) pour la configuration (d^1) de ce métal au degré d'oxydation quatre. Le spectre électronique a été interprété à partir du diagramme de Ballhausen et Gray [5]. A l'état solide, la transition $^2B_2 \rightarrow {}^2E$ apparaît sous forme d'une bande très forte à 12 200 cm^{-1}, tandis que $^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$, qui donne la valeur du



Spectre de résonance paramagnétique nucléaire.
A : Mn $(PH_2O_2)_2$ (dipy); B : Mn $(PH_2O_2)_2$ (ophen);
C : Mn $(PH_2O_2)_2$, H_2O; D : VO $(PH_2O_2)_2$, H_2O.

champ des coordinats, existe sous forme d'épaulement à 15 200 cm^{-1}. En solution aqueuse, à la concentration $3{,}78.10^{-2}$ M les pics ont été pointés à 12 700 cm^{-1} ($\varepsilon = 9$) et 15 400 cm^{-1} ($\varepsilon = 18$).

En conclusion, un entourage de symétrie C_{4v}, de l'atome de vanadium, peut être proposé grâce aux diverses méthodes physiques. Dans les composés I et II, un entourage pseudo-octaédrique du métal semble vraisemblable. Les molécules sont, soit monomères, soit polymères, le degré de polymérisation n'a pas pu être déterminé, mais la R. P. E. (g voisin de 2) suggère que le champ des coordinats autour du manganèse (II) est peu déformé [6].

(*) Séance du 31 janvier 1972.

(1) G. Brun et M. Dumail, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1886.
(2) F. Mawrow, *Z. Anorg. allgem. Chem.*, 55, 1970, p. 147.
(3) R. Kergoat et J. E. Guerchais, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 2932.
(4) Nous devons au Dr D. M. L. Goodgame (Imperial College, Londres) l'étude des spectres R. P. E.
(5) C. J. Ballhausen et H. B. Gray, *Inorg. Chem.*, 1962, p. 111.
(6) R. D. Dowsing, J. F. Gibson, D. M. L. Goodgame, M. Goodgame et P. J. Hayward, *Nature*, 219, 1968, p. 1037.

Laboratoire de Chimie minérale,
U. E. R. des Sciences exactes
et naturelles,
Université de Bretagne occidentale,
6, *avenue Le-Gorgeu,*
29 *N-Brest, Finistère.*

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur l'influence du chlorure d'hydrogène sur l'inflammabilité des hydrocarbures sous pression réduite.* Note (*) de MM. **Mohamad Panah**, **Henry Mellottée** et **Ralph Delbourgo**, présentée par M. Paul Laffitte.

On a étudié les limites de flammes dites autoentretenues du méthane, de l'éthylène, de l'acétylène et du *n*-butane dans l'oxygène sous une pression de quelques torrs. Ayant mis en évidence une région du domaine particulièrement sensible aux additifs, on a étudié l'addition de chlorure d'hydrogène dans ces conditions.

En vue d'une étude spectroscopique sur l'influence d'une décharge électrique sur des flammes d'hydrocarbures obtenues dans un tube du type Geissler et perturbées par des additions de chlorure d'hydrogène, il nous a semblé nécessaire d'effectuer une recherche préalable sur les condi-

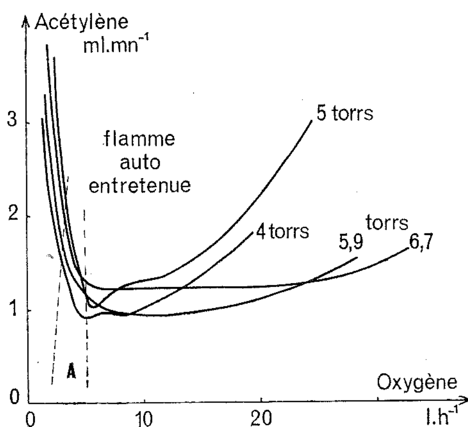


Fig. 1

tions de stabilité des flammes considérées dans les conditions de notre appareillage [1]. Ces conditions de stabilité se traduisent par l'établissement de limites d'inflammabilité quelque peu particulières que nous avons déterminées dans le cas des mélanges de méthane, d'éthylène, d'acétylène et de *n*-butane dans l'oxygène dans des conditions voisines de la pression critique d'inflammabilité.

La technique d'initiation de la réaction de combustion procède de l'établissement d'une décharge haute tension sous basse pression, cette décharge ayant pour effet de dissocier l'un des constituants et principalement l'oxygène. Une flamme peut ainsi être obtenue en régime stationnaire sous une pression particulièrement réduite, voisine de quelques

torrs. Il est apparu que pour chaque pression considérée, entre 4 et 8,1 Torr, le diagramme de la variation du débit d'hydrocarbure en fonction de celui du comburant permettait de délimiter un domaine où les flammes observées étaient capables de s'entretenir en dehors du support constitué par la décharge et bien que l'on se trouve nettement en dessous des valeurs habituelles de la pression critique d'inflammabilité. Ce sont ces flammes que nous avons qualifiées d'auto-entretenues. Leurs domaines présentent pour chaque valeur de la pression une région de valeurs critiques de chaque débit (combustible et comburant) des constituants où la sensibilité aux

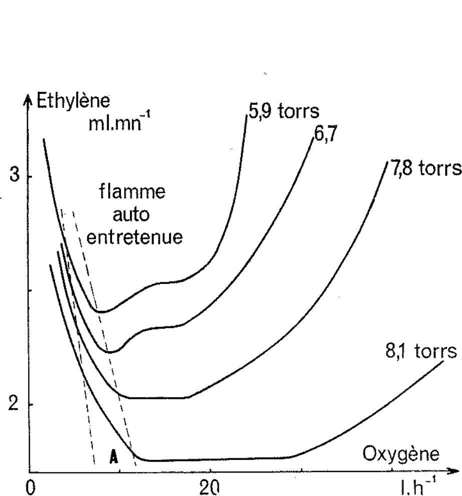


Fig. 2

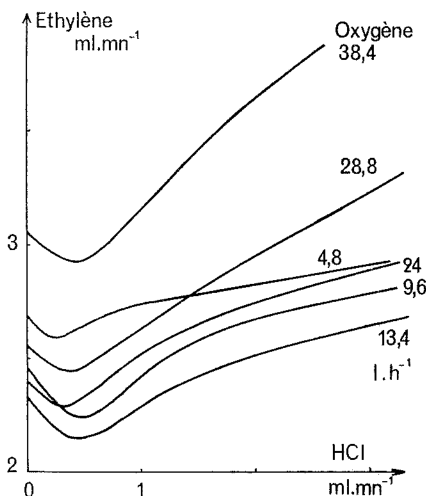


Fig. 3

additifs a été trouvée maximale (région A des figures). Nous avons pu observer que c'est également pour les conditions situées autour de ces seuils que les variations de densité optique des raies atomiques et bandes de radicaux obtenus (OH, CH, C_2, CO) sont les plus grandes pour une même variation d'un constituant ou additif. C'est donc autour des points de la région A que nous avons choisi d'étudier l'influence de l'additif qui nous intéressait, à savoir, le chlorure d'hydrogène.

Les figures 1 et 2 représentent, à titre d'exemple, les limites de flammes autoentretenues pour l'acétylène et l'éthylène. Les diagrammes relatifs au méthane et au *n*-butane sont voisins bien que pour des débits d'oxygène égaux et des pressions égales les limites de flammes du méthane se situent à des débits d'hydrocarbure nettement plus élevés que pour les trois autres gaz. Ceci est d'ailleurs en accord avec les domaines du méthane déterminés dans d'autres conditions.

En ce qui concerne l'étude de l'influence du chlorure d'hydrogène nous avons choisi un point particulier de la région A, à une pression déter-

minée (7,8 Torr) pour chaque hydrocarbure, et nous avons suivi le déplacement de ce point en fonction du débit du gaz chlorhydrique.

Nous donnerons dans une prochaine Note les résultats spectroscopiques obtenus mais, d'ores et déjà, il nous semble intéressant de signaler les influences différentes qui ressortent de la comparaison des observations effectuées plus particulièrement sur l'éthylène et sur l'acétylène.

Les figures 3 et 4 montrent l'évolution du point sensible dans chacun des deux cas et il apparaît que pour l'éthylène (*fig.* 3), l'addition de faibles

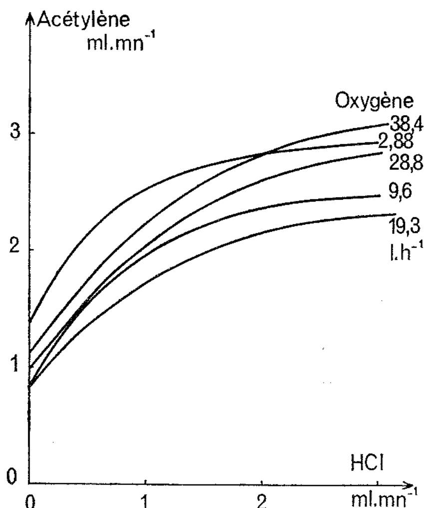


Fig. 4

quantités de gaz chlorhydrique conduit à un minimum de la courbe traduisant un effet *promoteur* inattendu. Introduit en quantités plus importantes, le relèvement des points indique l'effet *inhibiteur* classique. Dans le cas de l'acétylène (*fig.* 4) le relèvement de la courbe est continu, l'effet inhibiteur débute au même temps que l'introduction de l'additif. Nous tenterons de relier les effets observés à la variation des intensités des émissions spectroscopiques ainsi qu'aux différents mécanismes habituellement proposés dans l'interprétation des réactions de combustion de chacun des hydrocarbures concernés.

(*) Séance du 24 janvier 1972.

(1) A. Stoebner et R. Delbourgo, *J. Chim. Phys.*, 64, nos 7-8, 1967, p. 1115.

Centre de Recherches
sur la Chimie de la Combustion
et des Hautes Températures,
45-Orléans-la Source, Loiret.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude des espèces du* Mo^{V} *dans l'acide acétique en milieu basique.* Note (*) de M. **Patrick Mouron**, présentée par M. Gaston Charlot.

A concentration constante en Mo^{V}, il apparaît trois espèces différentes selon l'acidité. L'étude de la dilution de chacune de ces espèces montre l'existence d'autres formes de condensation.

En solution aqueuse perchlorique ou chlorhydrique (si [HCl] < 1, 6 N) Simon et Souchay [1] mettent en évidence un seul ion basique MoO_2^+ vraisemblablement tétracondensé et cela, même en milieu fortement acide.

Dans l'acide acétique les différentes basicités du milieu sont réalisées par l'addition plus ou moins importante d'acétate de sodium. Le Mo^{V} est préparé, soit par électrolyse, soit par réduction chimique du Mo^{VI}.

Préparation électrolytique. — Une solution 10^{-2} M de molybdate de sodium et 1 M en acétate dans l'acide acétique est électrolysée à — 0,35 V, potentiel qui correspond au milieu du palier de la deuxième vague du Mo^{VI} [2]. Après 4 h, l'électrolyse est terminée; un polarogramme de la solution montre la disparition des deux vagues du Mo^{VI}, et un accroissement important de la deuxième vague du Mo^{V}, pour être finalement plus de 10 fois supérieure à la première : la somme de ces deux vagues correspondant toujours à 2 F. La faible solubilité du molybdate de sodium ne permet pas de préparer des solutions de Mo^{V} plus concentrées que 2.10^{-2} M; ainsi il n'est pas possible d'obtenir des produits cristalisés. D'autre part, la neutralisation de l'acétate (par HCl ou $HClO_4$) introduit des anions complexants ou oxydants. On a donc préféré utiliser la réduction chimique.

Préparation chimique. — Le sel de Klason $(NH_4)_2MoOCl_5$ est préparé en réduisant en milieu HCl 12 N l'acide molybdique $(NH_4)_2O$, $4\,MoO_3$ par l'hydroquinone suivant une méthode décrite [1]. Le produit cristallisé est mis en solution ($[Mo^{V}] = 8.10^{-2}$ M) dans l'acétate 1 M dans l'acide acétique; NaCl précipite en premier et après quelques jours des cristaux orangés apparaissent. L'analyse de ces cristaux montre que la séparation avec NaCl est bien totale et d'après [2] la formule la plus simple est $Na_4Mo_2O_7$, $5\,CH_3CO_2H$.

Le comportement du Mo^{V} a été étudié d'abord en fonction de l'acidité à $[Mo^{V}] = Cte = 10^{-3}$ M; puis en fonction de la dilution de la même façon que celui du Mo^{VI} [3].

1. Influence de l'acidité. — L'état d'équilibre est atteint plus rapidement lorsque les solutions de Mo^V sont préparées par alcalinisation de solutions du sel précédent dans HCH_3CO_2 pur (24 h alors qu'il faut 4 jours par acidification de solutions de Mo^V dans $CH_3CO_2^-$ 1 M par

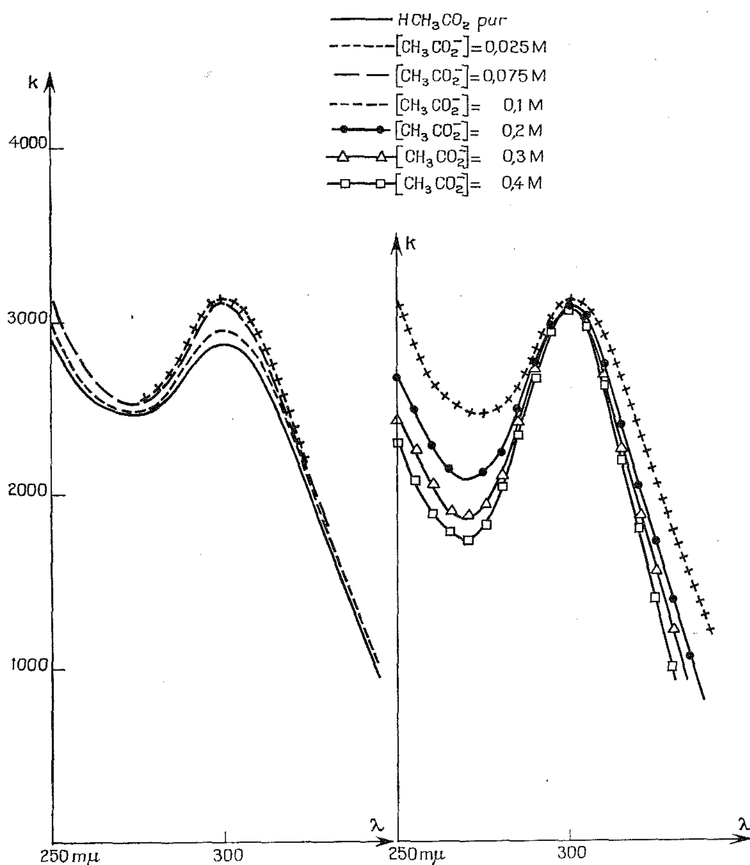


Fig. 1

exemple). Les solutions de Mo^V, facilement oxydables sont désoxygénées par barbotage d'azote et les flacons, fermés hermétiquement, sont conservés dans l'eau.

— En milieu très basique 0,4 M < $[CH_3CO_2^-]$ < 1,7 M.

L'acidité augmentant, les spectres ne se modifient pas, tant que la concentration en acétate n'est pas inférieure à 0,4 M. Le spectre présente la bande caractéristique de la configuration électronique du Mo^V vers 300 mμ. Le maximum, pour cette espèce A, est très marqué $\Delta k = k_{300} - k_{275}$ = environ 1 300.

— Lorsque la concentration en acétate devient inférieure à 0,4 M les spectres se modifient (*fig.* 1) : l'absorption devient plus importante à toutes les longueurs d'onde. Le spectre de l'espèce B qui se forme aux dépens de A est celui obtenu en milieu acétate environ 0,1 M (à condi-

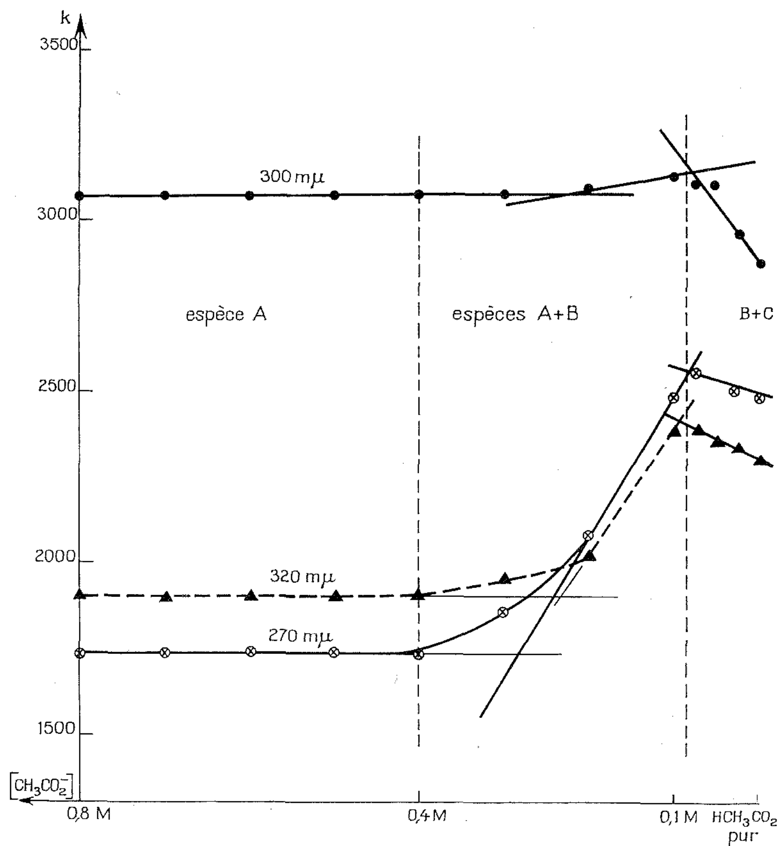


Fig. 2

tion que cette espèce B puisse se former quantitativement avant que n'apparaisse une autre espèce moins basique).

— La concentration en acétate devenant inférieure à 0,1 M (*fig.* 1) les coefficients d'absorption diminuent pour tout le spectre et il apparaît une nouvelle espèce C, sans que l'on puisse dire si celle-ci est entièrement formée dans l'acide acétique pur. Pour cette espèce C le maximum est le moins important, $\Delta k =$ environ 300. Les domaines d'acidité de ces trois espèces sont portés sur la figure 2.

2. Influence de la dilution. — Les précautions à prendre contre l'oxydabilité du Mo^{V} doivent être encore plus rigoureuses pour les solutions les plus diluées.

— Pour l'espèce A; lorsque la concentration en Mo^V varie de 5.10^{-2} M à 5.10^{-5} M les spectres se différencient légèrement. Il y a donc deux espèces en équilibre, mais large prédominance de l'une de ces espèces sur l'autre. Entre 10^{-4} M et 5.10^{-5} M les spectres continuant leur lente évolution, le spectre pour $[Mo^V] = 5.10^{-5}$ M n'est certainement pas celui de l'espèce la moins condensée.

— Pour l'espèce B, les concentrations variant de 2.10^{-2} M à 5.10^{-5} M il apparaît trois formes de condensations différentes : de 2.10^{-2} M à 5.10^{-4} M les absorptions diminuent de part et d'autre du maximum sans que la valeur de celui-ci varie. Aux concentrations inférieures toutes les absorptions diminuent, même celle du maximum. Il y a donc deux espèces en équilibre pour $[Mo^V] < 5.10^{-4}$ M et également pour $[Mo^V] < 5.10^{-4}$ M. Il n'est pas possible de donner le spectre d'une espèce pure.

— Pour l'espèce C; dans l'acide acétique pur les spectres se différencient lorsque la concentration en Mo^V passe de 2.10^{-2} M à 10^{-3} M. Entre 10^{-3} M et 5.10^{-4} M il n'y a sensiblement pas d'évolution. A cette concentration se forme donc quantitativement une espèce intermédiaire. Pour des concentrations en Mo^V inférieures, les absorptions augmentent pour toutes les longueurs d'onde et il apparaît une nouvelle espèce. Dans l'acide acétique pur, existent donc trois espèces de condensations différentes.

(*) Séance du 10 janvier 1972.

(1) J. P. Simon et P. Souchay, *Bull. Soc. chim Fr.*, 1956, p. 1402.
(2) S. Ostrowetsky, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1682.
(3) S. Ostrowetsky et P. Mouron, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 517.

Laboratoire de Chimie VI,
Faculté des Sciences,
Domaine de la Source,
45-*Orléans-La Source* 02,
Loiret.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude chromatographique de la réaction mannitol — borax.* Note (*) de M[lle] **Yvette Wormser**, présentée par M. Gaston Charlot.

La réaction mannitol-borax est étudiée par chromatographie sur une colonne de gel de dextrane « Sephadex », en injectant le mannitol et en analysant les différentes fractions recueillies, au cours de l'élution par une solution de borax, ce qui permet de conclure que la réaction est de la forme



$$n\,\mathrm{M} + p\,\mathrm{BO_2^-} \rightleftharpoons [\mathrm{M}_n(\mathrm{BO_2})_p]^{p-},$$

où M représente la molécule de mannitol. Elle donne lieu sur la colonne à la mise en liberté à partir du borax d'une quantité équivalente d'acide borique.

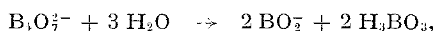
Une colonne de gel de dextrane « Sephadex » G 25 [1], en équilibre avec une solution de borax, est utilisée avec la même concentration de borax comme éluant. On effectue une injection d'une solution de mannitol au sommet de la colonne, et on suit l'élution par des mesures de conductibilité (associées éventuellement à des mesures potentiométriques : pH, électrode à sodium), et par prélèvement des diverses fractions éluées dans lesquelles des dosages sont effectués.

La figure représente à titre d'exemple la courbe d'élution relative à une concentration en borax de 0,05 at.-g de bore par litre, pour une injection de 0,4 ml de mannitol 0,25 M (colonne $1{,}5 \times 30$ cm). On observe un maximum (zone I), suivi d'un palier (zone P) et d'un minimum de conductibilité (zone II).

Méthodes analytiques. — Le *mannitol* a été recherché dans les différentes zones par des mesures polarimétriques, par des dosages organiques et par la réaction de Malaprade.

Dosage des composés du bore. — Ce dosage a été effectué par acidimétrie dans des prélèvements correspondant aux différentes zones de la figure.

Par addition d'acide chlorhydrique titré jusqu'au point d'inflexion, on dose dans chaque prélèvement *a* mmoles; *a* correspond à la formation de l'acide borique, acide faible, à partir de l'ion $\mathrm{BO_2^-}$, d'où dosage de l'ion $\mathrm{BO_2^-}$ provenant soit du métaborate $\mathrm{NaBO_2}$, soit du borax par la réaction



$$\mathrm{B_4O_7^{2-}} + 3\,\mathrm{H_2O} \rightarrow 2\,\mathrm{BO_2^-} + 2\,\mathrm{H_3BO_3},$$

soit de l'ion $\mathrm{BO_2^-}$ présent dans le complexe mannito-borique (on a contrôlé que la présence de l'acide mannito-borique n'introduit pas d'erreur sur ce dosage, dans les conditions des essais, à condition d'opérer en solution diluée pour dissocier ce complexe).

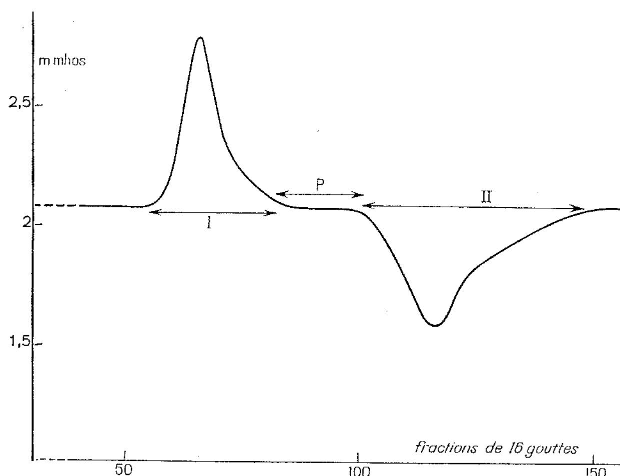
Après l'addition d'acide chlorhydrique, on procède à un titrage en retour par la soude, après addition d'un excès de mannitol. On dose ainsi *b* mmoles,

qui correspondent au dosage total du bore, l'acide borique formé préalablement étant transformé en acide fort par l'excès de mannitol.

Si $b = 2\,a$ on a un mélange équimoléculaire de $NaBO_2$ et de H_3BO_3 correspondant au dosage du borax seul en solution.

$b > 2\,a$ correspond à la présence de $b - 2\,a$ mmoles d'acide borique en présence de borax dans le prélèvement étudié.

Inversement, si $b < 2\,a$, on a $2\,a - b$ mmoles de métaborate en présence du borax.



L'étalonnage du compteur de gouttes permet de déterminer le volume correspondant à une fraction (soit 0,528 ml pour une fraction de 16 gouttes dans les conditions expérimentales adoptées). L'éluant à la concentration C correspond donc à une quantité de bore de 0,528 n C mmoles dans un prélèvement de n fractions. La différence avec le dosage effectué sur un prélèvement donné permet de calculer l'excès ou le déficit en bore. (Pour éviter des corrections, les injections ont été faites en présence d'une concentration en borax égale à celle de l'éluant.)

Résultats d'analyse. — On constate que le mannitol est présent uniquement dans la zone I. Le palier P correspond à l'éluant pur, à sa concentration initiale. Le tableau représente le dosage des composés du bore, pour une concentration de l'éluant de 0,05 at-g de bore par litre, pour des injections de 0,4 ml de mannitol à différentes concentrations C_M.

Ces résultats (moyenne de plusieurs essais) sont peu précis en raison de la forte dilution dans un excès de borax nécessaire pour prélever aussi complètement que possible les solutions correspondant au maximum et au minimum de conductibilité. On peut toutefois conclure que dans la zone I le borax se trouve à la même concentration que dans l'éluant, et

qu'il s'y ajoute (avec le mannitol), un excès de bore sous forme de métaborate $NaBO_2$. Dans la zone II (où la précision est plus faible en raison de l'élargissement du minimum), la concentration totale en bore est inférieure à celle de l'éluant; ce déficit correspond évidemment à l'excès de bore recueilli en I. Le dosage montre qu'il y a, avec le borax, de l'acide borique en quantité équivalente au métaborate dosé dans la zone I.

TABLEAU

	Zone I		Zone II	
C_M	$2a - b$ = NaBO (mmoles)	Excès en bore	$b - 2a$ = H_3BO_3 (mmoles)	Déficit en bore
0,25 M.........	0,061	0,057	0,073	0,066
0,5 M..........	0,15	0,16	0,13	0,08
1 M............	0,29	0,32	0,33	0,25

INTERPRÉTATION DE LA RÉACTION. — On sait que la proportion d'ions polyboriques est très faible dans le borax en solution diluée [2]; on peut donc considérer cette solution comme un mélange équimoléculaire de $NaBO_2$ et de H_3BO_3.

Au cours de sa migration dans la colonne, le mannitol forme avec l'ion BO_2^- un complexe en équilibre avec les ions BO_2^- libres; l'équilibre se déplace au cours de la progression du mannitol, par accroissement de la concentration en BO_2^- libre, jusqu'à ce que l'équilibre avec l'éluant à sa concentration initiale C soit réalisé, c'est-à-dire avec une concentration en BO_2^- égale à 1/2 C si la colonne est assez longue pour que cet équilibre puisse être atteint (ce qui a été vérifié en contrôlant pour différentes longueurs de colonnes que les résultats d'analyse étaient les mêmes).

On trouve donc à l'élution, dans la zone I, avec le mannitol, du bore sous forme de borax à la concentration C, et, dosé sous la forme de métaborate, l'ion BO_2^- associé au mannitol sous forme de complexe, d'où un enrichissement en bore total.

Il résulte de cette fixation de $NaBO_2$ provenant du borax qu'une quantité d'acide borique équivalente est libérée; elle apparaît au volume d'élution correspondant à la zone II; il est évident qu'elle doit correspondre à un déficit en bore qui compense l'enrichissement de la zone I par rapport à la concentration de l'éluant.

Les mesures faites en utilisant des électrodes de verre et à ions sodium au cours de l'élution confirment cette interprétation. On a donc une preuve par étude chromatographique de ce que la réaction entre le mannitol

et le borax s'effectue uniquement avec l'ion BO_2^- et non avec l'acide borique ce qui est en accord avec les résultats obtenus par des méthodes différentes par plusieurs auteurs ([3]).

La réaction est donc de la forme



$$n\,M + p\,BO_2^- \rightleftharpoons [M_n(BO_2)_p]^{p-},$$

où M représente la molécule de mannitol.

(*) Séance du 17 janvier 1972.

([1]) Préparé par « Pharmacia », Upsala, Suède.

([2]) Y. Doucet et M. Rollin, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 1967; Lourijsen-Teyssedre, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1955, p. 1111.

([3]) P. Souchay et Lourijsen, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1956, p. 893; J. Knoeck et J. K. Taylor, *Anal. Chem.*, 41, 1969, p. 1730.

Université de Paris VI,
Laboratoire de Chimie IV bis,
Tour 54-55,
11, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris*, 5e.

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude de la structure cristalline de la phénylamino-2 phényl-5 thiazolinone-4.* Note (*) de M[lle] **Renée Bally** et M. **Jean-Paul Mornon**, présentée par M. Jean Wyart.

La phénylamino-2 phényl-5 thiazolinone-4 dérive de l'amino-2 phényl-5 thiazolinone-4 [1] par substitution d'un groupement phényle à un atome d'hydrogène de la fonction amine.

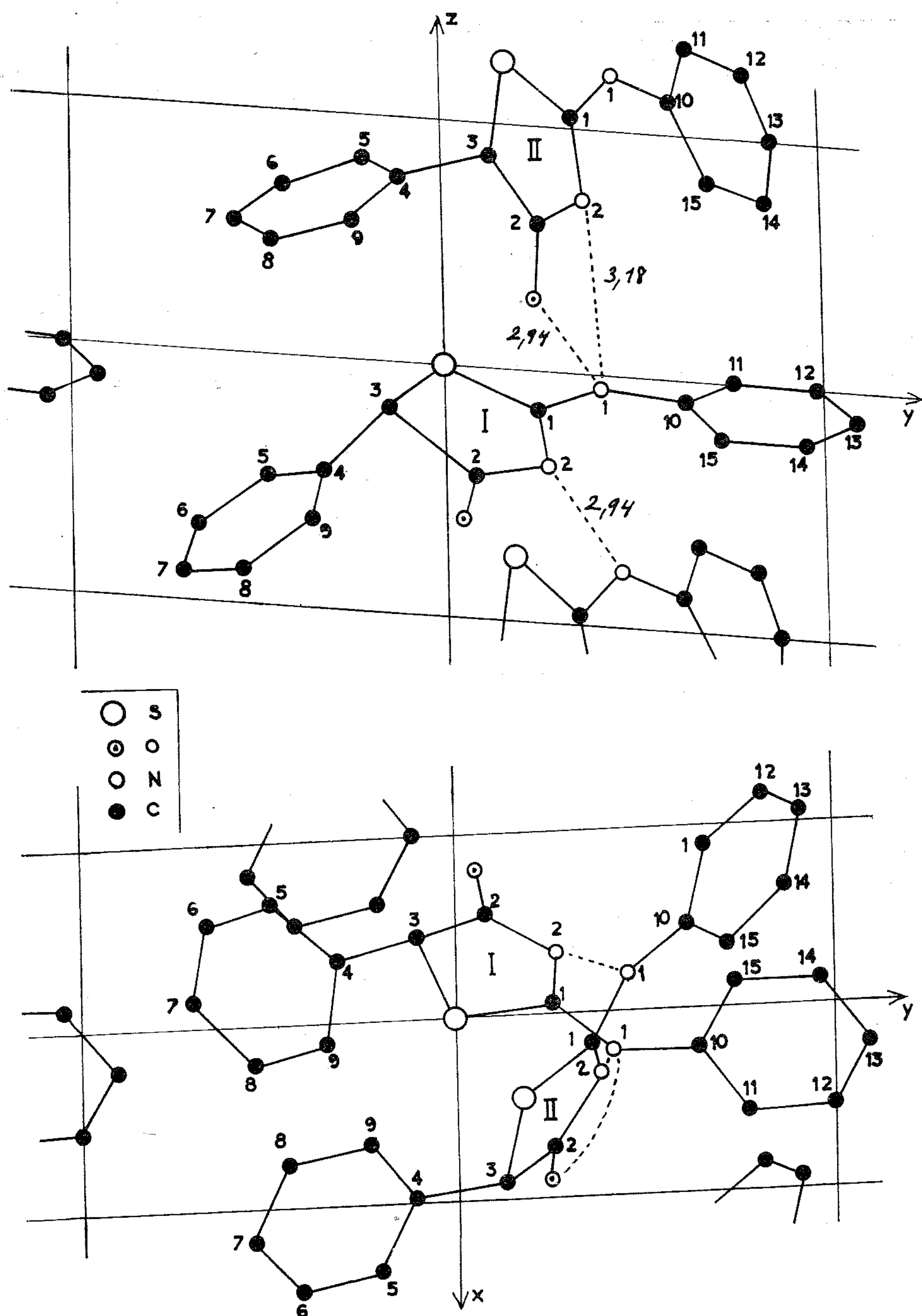
Les intensités des réflexions de diffraction des rayons X (Cu K_α) sur un monocristal prismatique ont été enregistrées à l'aide d'un diffractomètre Siemens. La maille appartient au système triclinique avec les paramètres : $a = 5{,}933$ Å, $b = 12{,}367$ Å, $c = 9{,}070$ Å, $\alpha = 95°26'$, $\beta = 79°16'$, $\gamma = 91°43'$, Z = 2. Après les corrections préliminaires, une étude statistique des données, confirmée par un test de piézoélectricité, a permis de conclure que la structure n'est pas centrosymétrique et appartient par conséquent au groupe spatial P 1.

Tableau

Distances intramoléculaires (en Å)

	Molécule I	Molécule II
S—C 1	1,75	1,76
S—C 3	1,83	1,83
C 1-N 1	1,32	1,35
C 1-N 2	1,34	1,32
C 2-N 2	1,39	1,36
C 2-O	1,21	1,22
C 2-C 3	1,55	1,56
C 3-C 4	1,52	1,49
C 4-C 5	1,38	1,41
C 5-C 6	1,42	1,37
C 6-C 7	1,37	1,38
C 7-C 8	1,42	1,42
C 8-C 9	1,38	1,40
C 9-C 4	1,43	1,41
N 1-C 10	1,40	1,43
C 10-C 11	1,41	1,42
C 11-C 12	1,40	1,41
C 12-C 13	1,40	1,35
C 13-C 14	1,39	1,42
C 14-C 15	1,40	1,40
C 15-C 10	1,41	1,40

Les sections de Patterson (sans pic à l'origine d'une part, à base $|E|^2$ d'autre part) ont amené à considérer comme probable une direction soufre-soufre entre les deux molécules indépendantes. A partir de cette hypothèse, les phases des principaux facteurs de structure ont été calculées, puis,



Projection de la structure sur les plans $y\,O\,z$ et $x\,O\,y$ respectivement selon les axes a et c.

à l'aide de la formule de tangente, elles ont été affinées et leur nombre a été augmenté en quatre étapes successives en alternance avec des sections de Fourier. Les 38 atomes (sans compter les atomes d'hydrogène) ont été ainsi localisés.

Les affinements des positions atomiques par le programme Rafmol de Vallino, puis par le programme Saphyr avec anisotropie de l'agitation thermique ont permis d'atteindre une valeur R de 0,07 pour 2 465 réflexions non nulles. Des sections série-différence ont conduit sans difficulté au repérage des 24 atomes d'hydrogène dont les positions seront précisées ultérieurement.

Les distances intramoléculaires sont répertoriées dans le tableau et l'ensemble des résultats est illustré par la double figure sur laquelle sont indiquées les liaisons hydrogène.

(*) Séance du 24 janvier 1972.

(1) J. P. Mornon et B. Raveau, *Acta Crystallographica*, B, 27, 1971, p. 95; J. P. Mornon et R. Bally, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 761 et *Acta Crystallographica* (à paraître).

Laboratoire
de Minéralogie et de Cristallographie
associé au C. N. R. S.,
Université de Paris VI,
Tour 16,
11, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris*, 5e.

CHIMIE MINÉRALE. — *Domaines cubiques homogènes* MX_{3+x} *dans les systèmes* ZrF_4/MO_2 (M = Ti, Nb) *et* ZrF_4/M_2O_3 (M = Cr, Fe). Note (*) de MM. **Jean-Pierre Rannou**, **Hervé L'Helgoualch** et **Jacques Lucas**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les fluorozirconates $MZrF_6$ cristallisent dans le système cubique, type ReO_3, les cations M^{2+} et Zr^{4+} étant ordonnés. Nous avons précédemment montré comment il était possible de dissoudre ZrF_4 dans la structure d'accueil $MZrF_6$ pour M = Ca ([1]). Ce phénomène est également très net

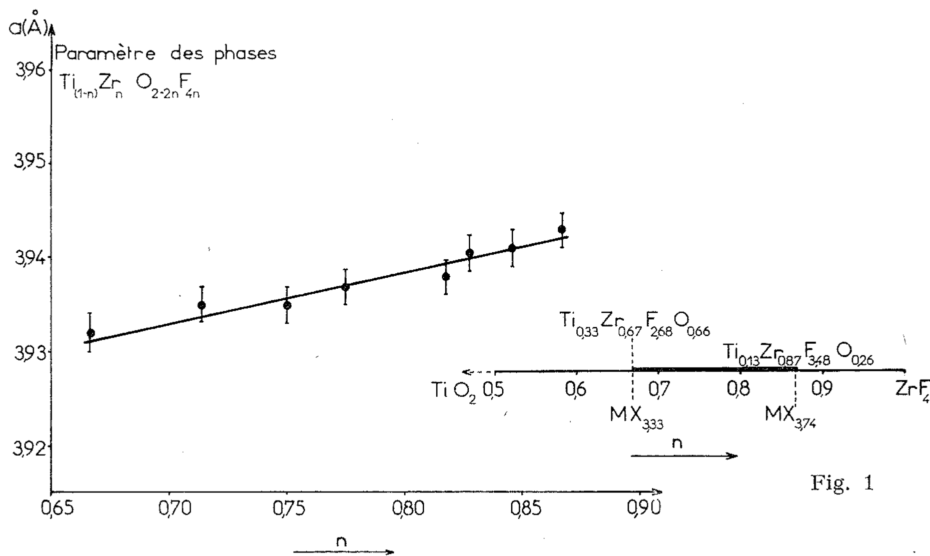


Fig. 1

Fig. 2

quand M = métal de transition ([2]). Dans tous les cas, le domaine cubique observé MX_{3+x} est très grand et nous l'avons interprété comme résultant d'une substitution M^{2+}/Zr^{4+} sur les sites cationiques, les ions F^- excédentaires occupant les sites volumineux et libres du réseau ReO_3.

1. Domaines cubiques MX_{3+x} dans les systèmes ZrF_4/TiO_2 et ZrF_4/NbO_2. — A. *Le système* ZrF_4/TiO_2. — Cette étude a été effectuée à 800°C. Les différentes phases provenant du traitement des mélanges $(1 - n)\ TiO_2/n\ ZrF_4$ ont été analysées après trempe à l'eau. Les réactions sont effectuées en tube scellé, soit de nickel, soit de platine. Les résultats sont représentés sur la figure 1.

Le domaine MX_{3+x} non stœchiométrique existant dans ce système se rapproche beaucoup plus de ce que Gaudreau [3] a observé dans le système ZrO_2-ZrF_4 que de ce que nous avons vu dans le système CaF_2-ZrF_4. Comme lui, pour la composition $n = 0,5$, nous avons obtenu un mélange de deux phases et non le composé MOF_2. Il faut que $n = 0,67$ pour obtenir une phase cubique unique de type ReO_3 ; c'est également pour cette composition que Gaudreau a mis en évidence l'existence d'une phase cubique de formule $ZrO_{0,67}F_{2,67}$. Cette phase cubique, dans le système ZrO_2-ZrF_4 a un domaine d'existence très étroit, pratiquement indétectable. Dans le système TiO_2-ZrF_4, nous conservons la maille cubique jusqu'à la composition $n = 0,87$, c'est-à-dire de $MX_{3,33}$ à $MX_{3,74}$.

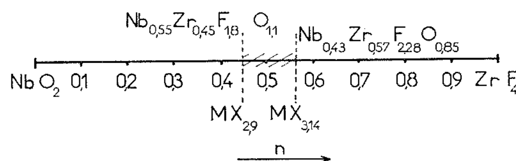


Fig. 3

La figure 2 représente l'évolution de la maille cubique dans le domaine $Ti_{1-n}Zr_n\,O_{2-2n}F_{4n}$ pour $0,67 < n < 0,87$. Trois facteurs peuvent influencer le volume de la maille :

— la substitution O/F sur le squelette MX_3 ;

— la substitution Ti^{4+}/Zr^{4+} au centre des octaèdres;

— l'insertion des ions F^- ou O^{2-} supplémentaires se plaçant dans les sites vacants.

Un calcul simple montre que ces sites sont suffisamment importants pour admettre un ion F^- en insertion sans dilatation. Il semble donc que des deux substitutions antagonistes O/F et Ti^{4+}/Zr^{4+}, ce soit cette dernière qui soit prépondérante puisque la maille se dilate de $a = 3,931 \pm 0,004$ Å pour $n = 0,67$ à $a = 3,941 \pm 0,004$ Å pour $n = 0,87$.

Des mesures de densité ont été effectuées pour quatre valeurs de n afin de préciser la nature du mécanisme de dissolution. Les valeurs des densités bien que de 5 à 6 % inférieures aux valeurs théoriques croissent régulièrement avec n et sont en bon accord avec l'hypothèse de l'insertion des ions F^- dans la maille cubique.

B. *Le système* NbO_2/ZrF_4. — L'étude a été réalisée à 800°C en tube scellé de platine. L'utilisation de tube de nickel est contre-indiquée, étant donné le caractère réducteur de nickel vis-à-vis de NbO_2. Ces résultats sont représentés sur la figure 3. Le domaine cubique est ici peu important, mais il présente l'originalité de s'étendre de part et d'autre de la composition cristallographique idéale MX_3. Le domaine non-stœchiométrique $Nb_{1-n}\,Zr_nO_{2-2n}F_{4n}$ s'étend de $n = 0,45$ à $0,57$ correspondant respectivement aux compositions $MX_{2,9}$ et $MX_{3,14}$.

Pour la composition $n = 0,5$, nous avons pu obtenir des cristaux par fusion à 1100°C et refroidissement lent. L'étude cristallographique de $Zr_{0,5}Nb_{0,5}OF_2$ confirme l'isotypie avec ReO_3. Le paramètre de maille $a = 3,934 \pm 0,004$ Å pour $n = 0,5$ ne varie pratiquement pas dans le domaine d'homogénéité. Ceci est dû à la valeur voisine des rayons ioniques Nb^{4+} et Zr^{4+}.

Dans la partie MX_{3-x}, les phases obtenues correspondent à une structure ReO_3 déficitaire en anions; aucune déformation, ni raies de surstructure n'ont pu être décelées. Nous sommes donc en présence d'un réseau dans lequel les lacunes provenant du déficit anionique sont statistiquement

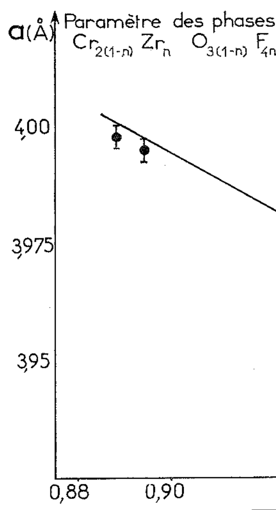


Fig. 5

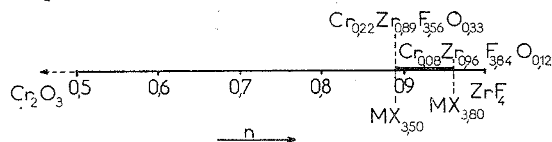


Fig. 4

distribuées sur toutes les positions. Ces phases ayant été obtenues après trempe, l'existence de phases désordonnées n'est pas étonnante.

2. Domaines cubiques MX_{3+x} dans les systèmes ZrF_4/Cr_2O_3 et ZrF_4/Fe_2O_3. — A. *Le système* ZrF_4/Cr_2O_3. — Les réactions ont été effectuées à 800°C en tube scellé de nickel. Les phases $Cr_{2(1-n)}Zr_nO_{3(1-n)}F_{4n}$ ont été étudiées après trempe. La figure 4 donne les limites du domaine cubique observé. Pour la valeur particulière $n = 0,75$ et correspondant au rapport $X/M = 3$, nous avons toujours obtenu la superposition des spectres de Cr_2O_3 et d'une phase cubique type ReO_3. Les limites du domaine correspondent à $n = 0,89$ et 0,96. Le domaine de non-stœchiométrie est donc situé très au-delà de la composition idéale MX_3 puisqu'il s'étend des valeurs $MX_{3,50}$ à $MX_{3,80}$.

La figure 5 montre l'évolution du paramètre a de la maille cubique en fonction de n. Nous constatons ici une diminution du volume de maille avec la teneur en ZrF_4. La substitution O/F a donc ici un effet prépondérant

sur la substitution Cr^{3+}/Zr^{4+}. Pour cinq valeurs de n nous avons effectué des mesures de densité. Bien que toujours de 4 à 5 % inférieures aux valeurs théoriques, elles permettent, sans ambiguïté, de préciser que les anions supplémentaires sont insérés dans les sites d'hôte du réseau ReO_3.

B. *Le système* ZrF_4/Fe_2O_3. — L'étude a été réalisée dans les mêmes conditions que précédemment. La figure 6 montre que le domaine d'existence de la phase cubique $Fe_{2(1-n)}Zr_nO_{3(1-n)}F_{4n}$ s'étend de $n = 0{,}86$ à 0,93. Ici encore, le début du domaine cubique se situe assez loin de la composition

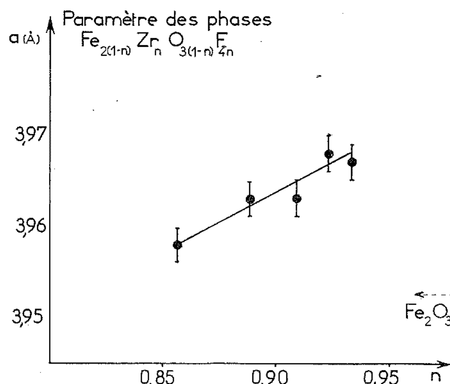


Fig. 7

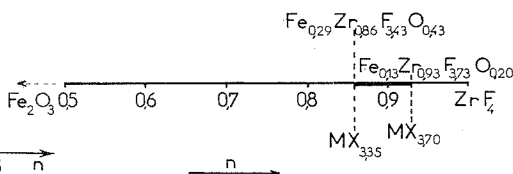


Fig. 6

idéale MX_3, puisque les limites sont $MX_{3,35}$ et $MX_{3,70}$. La figure 7 montre l'évolution du paramètre de la maille cubique en fonction de la fraction molaire n. Pour $n = 0{,}86$ le paramètre prend la valeur $a = 3{,}958 \pm 0{,}004$ Å ; pour $n = 0{,}93$, la phase limite correspond à un paramètre $a = 3{,}968 \pm 0{,}004$ Å. Cinq mesures de densité effectuées dans le domaine de non-stœchiométrie montre l'existence d'un motif MX_{3+x} par maille et confirme donc l'hypothèse de l'insertion des x anions supplémentaires dans le réseau de la maille type ReO_3.

(*) Séance du 18 octobre 1971.

(1) H. L'Helgoualch, M. Poulain, J. P. Rannou et J. Lucas, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1321.

(2) M. Poulain et J. Lucas, Communication privée.

(3) B. Gaudreau, *Thèse*, Paris, 1966.

Faculté des Sciences de Rennes,
Laboratoire de Chimie minérale D,
avenue du Général-Leclerc,
35-*Rennes, Ille-et-Vilaine.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Partage du molybdène et du tungstène entre la résine « Dowex » 1×8 et des solutions de sels d'ammonium.* Note (*) de MM. **Gérard Lorang, Vu Quang Kinh** et **Jean-Paul Langeron**, présentée par M. Georges Chaudron.

On montre par cette étude que les solutions de nitrate et de perchlorate d'ammonium sont les meilleurs éluants des complexes chloromolybdiques fixés sur la résine Dowex 1×8 et que la vitesse de désorption du molybdène est fortement influencée par le pH de l'éluant qui règle la cinétique d'oxydoréduction de ces complexes.

Dans une Note précédente, nous avons décrit une purification poussée des solutions de molybdate d'ammonium à l'aide des résines « Dowex » 1×8; les impuretés métalliques ont été éliminées de la matrice molybdène par une élution sélective [1]. Étant donné la forte absorption des chlorocomplexes du molybdène dans les milieux chlorhydriques, il est utile de rechercher les milieux qui peuvent servir d'éluants afin que ces complexes se désorbent facilement de la résine.

Plusieurs chercheurs [[2], [3], [4]] préconisent à cet effet l'utilisation de solutions aqueuses de sels d'ammonium ou de sodium. Afin d'éviter de polluer en sodium la matrice de molybdène, nous avons orienté notre étude sur les solutions de sels d'ammonium choisies en raison de leur solubilité remarquable : acétate, chlorure, nitrate, thiocyanate, chromate, molybdate, sulfate, persulfate. Nous avons mené conjointement cette étude pour le molybdène et le tungstène afin de connaître les possibilités de séparation entre ces deux éléments dans des milieux jusqu'ici peu étudiés.

La détermination des coefficients de partage limite s'effectue par la méthode dite statique en utilisant des traceurs radioactifs $^{99}_{42}Mo$, $^{187}_{74}W$ introduits sous la forme de paramolybdate et de paratungstate d'ammonium, la résine sèche est sous forme Cl^-.

Les courbes de la figure 1 expriment la variation du coefficient de partage volumique λ_v de ces deux éléments en fonction de la concentration molaire en sels d'ammonium des solutions. Elles nous amènent aux observations suivantes :

a. L'absorption de Mo^{VI} et W^{VI} décroît régulièrement lorsque la concentration en sel augmente. On peut établir une classification des sels d'ammonium minéraux ou organiques utilisés, quant à leur aptitude à éluder le molybdène (c'est-à-dire dans l'ordre croissant des coefficients de partage) :

— sels à anion monovalent :



$$NH_4ClO_4 < NH_4NO_3 < NH_4Cl < (NH_4)\ CH_3CO_2 < NH_4SCN < NH_4OH.$$

Signalons que dans les milieux NH_4SCN et NH_4OH, Mo^{VI} est fortement absorbé mais les résultats de partage sont peu reproductibles;

— sels à anion bivalent :



$$(NH_4)_2 S_2O_8 < (NH_4)_2 CrO_4 < (NH_4)_2MoO_4 < (NH_4)_2 SO_4.$$

Cette classification est sensiblement l'inverse de celle relative à l'affinité des anions considérés pour la résine anionique « Dowex » 1×8 ([5]). Ce résultat s'interprète si l'on considère que les espèces anioniques du molybdène

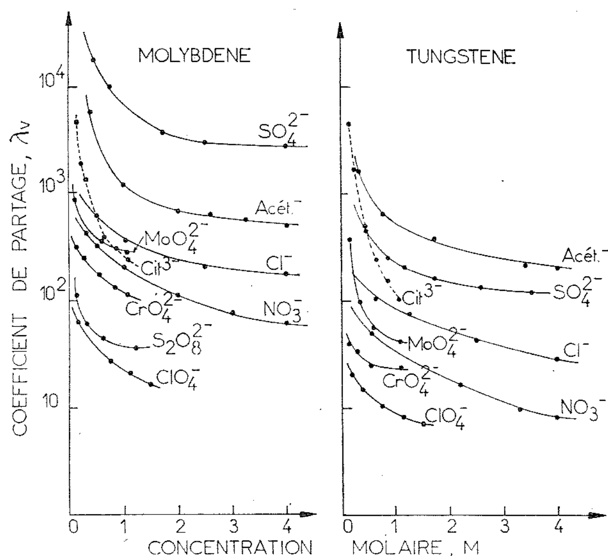


Fig. 1. — Partage du molybdène et du tungstène entre la résine « Dowex » 1×8 et les solutions de divers sels d'ammonium.

seront d'autant moins absorbées que l'anion avec lequel elles entrent en compétition, a plus d'affinité pour la résine. Les meilleurs agents éluants de Mo^{VI} comme de W^{VI} sont donc les premiers cités de la classification :



$$NH_4ClO_4, \quad NH_4NO_3, \quad (NH_4)_2 S_2O_8.$$

b. L'absorption du tungstène dans ces différents milieux est d'une manière générale moins importante que celle du molybdène. L'élution de W^{VI} par NH_4ClO_4 ou NH_4NO_3 doit donc être plus aisée que celle de Mo^{VI} et peut permettre une séparation de ces éléments.

Des tentatives de séparation d'un mélange de Mo^{VI} et de W^{VI} à l'état de traces sur colonne de résine « Dowex » 1×8 par l'éluant NH_4ClO_4 1,5 N (pH 4) ou NH_4NO_3 2 N (pH 4,8) ne se sont pas révélées très positives malgré la différence des coefficients de partage.

En effet, il s'avère que la courbe d'élution du tungstène possède une queue importante lors de l'apparition du molybdène dans l'effluent NH_4ClO_4. Par ailleurs, les courbes d'élution de ces deux éléments possèdent plusieurs pics d'élution dont la présence peut s'expliquer par l'existence de plusieurs espèces molybdiques et tungstiques. Différents auteurs [(2), (6) à (8)] ont mis en évidence pour le molybdène, dans la gamme de pH où nous opérons, l'existence de plusieurs polymolybdates : ceux-ci posséderaient

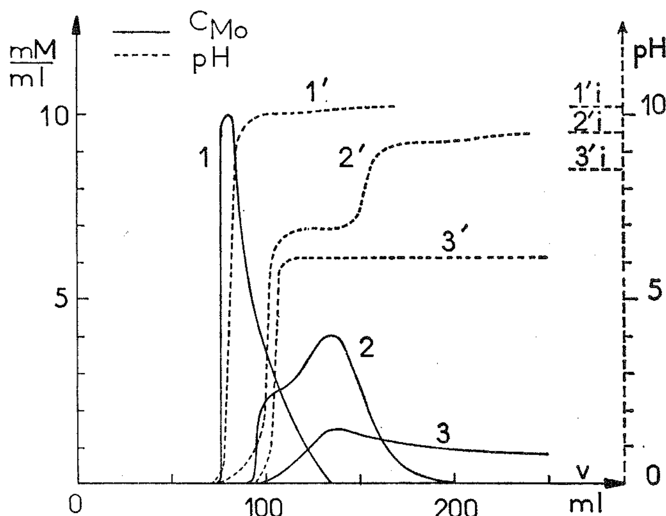


Fig. 2.

Courbes 1, 2 et 3 : élution de Mo^{VI} par des solutions de NH_4NO_3 à pH initial 10,2; 9,5 et 8,5 respectivement.

Courbes 1′, 2′ et 3′ : variation du pH au cours des élutions correspondantes.

par conséquent des coefficients de partage différents expliquant ainsi l'apparition de pics d'élution multiples, qui rendent l'élution de chaque élément particulièrement longue et leur séparation incomplète.

Il est reconnu qu'à un pH supérieur à 7, le molybdène existe sous la forme d'anion simple MoO_4^{2-}. Nous utiliserons donc les solutions éluantes de sels d'ammonium préconisées précédemment dont nous ajusterons le pH à la valeur désirée par NH_4OH.

Nous avons réalisé les courbes d'élution relatives à une quantité $Q_0 = 2,5$ g de molybdène ayant subi le cycle de purification en milieu HCl (1). L'élution est pratiquée par une solution NH_4NO_3 2 N de pH variable entre 8,5 et 10,2. Les courbes ainsi obtenues vont nous permettre de déterminer le pH optimum de l'élution et d'interpréter son mécanisme (*fig.* 2). Nous pensons que l'élution du molybdène se fait en deux étapes : le mélange basique NH_4NO_3-NH_4OH provoque initialement une brutale élévation du pH au niveau du front d'élution; les complexes chlorés de Mo^{VI} se trans-

forment en un mélange d'espèces de degré d'oxydation $+5$ et $+6$ (dites « bleus de molybdène ») dont la coloration est visible sur la résine; l'espèce Mo^V est ensuite réoxydée progressivement dès que le pH devient basique et tend vers la valeur de la solution influente. Cette interprétation est conforme aux travaux de Wendling ([9]), à savoir que la neutralisation des complexes chlorés de Mo^V par les ions OH^- s'accompagne d'une oxydation au degré $+6$ sous la forme de MoO_4^{2-}. La vitesse à laquelle se produit cette oxydation dépend de la valeur du pH de la solution influente pH_i.

En effet, dans la représentation graphique du pH en fonction du volume d'effluent, on observe la présence de paliers (*fig.* 2, courbes 2′ et 3′) dont l'existence s'explique par un appauvrissement momentané de la solution effluente en ions OH^-; or ce palier coïncide avec l'apparition du molybdène dans l'effluent, nous en déduisons que la perte d'ions OH^- ainsi observée est consécutive à leur utilisation pour réaliser l'oxydation des bleus de molybdène en ions MoO_4^{2-} qui s'échangent avec les ions NO_3^- de l'éluant. Par conséquent, l'élution du molybdène dépend de la cinétique d'oxydation des bleus de molybdène, qui sera d'autant plus rapide que le pH de l'éluant sera basique. Il faut remarquer que dans ces conditions, le tungstène est aussi élué complètement.

En conclusion, il est possible de réaliser une élution quantitative du molybdène et du tungstène fixés sur résine « Dowex » 1×8, à l'aide de solutions de nitrate ou de perchlorate d'ammonium ajustées à pH 10 par addition d'ammoniaque. Pour effectuer une séparation de ces éléments on peut éluer sélectivement le tungstène avec une solution de pH acide contenant le sel précédent et un sel complexant tel que le citrate ou le tartrate d'ammonium ([1c]).

(*) Séance du 24 janvier 1972.

(1) (*a*) G. Lorang, Vu Quang Kinh et J. P. Langeron, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 284; (*b*) G. Lorang et Vu Quang Kinh, *Ibid.*, 271, série C, 1970, p. 1442; (*c*) G. Lorang, *Thèse 3e cycle*, Paris, 1972.

(2) M. K. Cooper et J. E. Salmon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1962, p. 2009.

(3) F. W. E. Strelow et C. J. C. Bothma, *Anal. Chem.*, 38, 1967, p. 595.

(4) H. Hamaguchi, K. Kawabuchi et R. Kuroda, *Anal. Chem.*, 36, 1964, p. 1654.

(5) B. Trémillon, *Les séparations par les résines échangeuses d'ions*, Gauthier-Villars, Paris, 1965.

(6) Y. Sasaki, I. Lindquist et L. G. Sillen, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 9, 1959, p. 93.

(7) I. Lindquist, *Acta Chim. Scand.*, 5, 1961, p. 568.

(8) C. Heitner-Wirguin et R. Cohen, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, 1965, p. 1983.

(9) E. Wendling, R. Rohmer et R. Weiss, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1117.

Centre d'Études
de Chimie métallurgique, C. N. R. S.,
15, *rue Georges-Urbain*,
94-*Vitry-sur-Seine*,
Val-de-Marne.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le sens physique du facteur de tolérance de Goldschmidt dans les oxydes mixtes à structure perovskite.* Note (*) de M. **Paul Poix**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'application du concept d'invariance aux oxydes mixtes à structure type perovskite permet de montrer que le facteur t est lié au taux de compression de la distance métal-oxygène par une relation de la forme

$$t = 1 - 1{,}707\,\tau, \qquad \tau = 1 - \frac{\beta_0}{\beta} = 1 - \frac{a}{2\,\beta}.$$

Il est fréquent que, dans les travaux concernant les oxydes mixtes à structure perovskite, le facteur de tolérance de Goldschmidt ([1]) soit invoqué pour justifier de ce type de structure. Ce facteur se calcule au moyen de la relation

$$\text{(I)} \qquad t = \frac{[R_A + R_0^{2-}]}{[R_B + R_0^{2-}]\sqrt{2}},$$

dans laquelle R_A et R_B représentent les rayons ioniques des cations en coordination 12 et 6 et R_0^{2-} le rayon ionique de l'oxygène. En fait, le calcul de t se heurte à une difficulté fondamentale, car le plus souvent les auteurs ne s'accordent pas sur les valeurs exactes devant être attribuées à R_A, R_B et R_0^{2-}.

L'application du « concept d'invariance » de la distance « anion-cation » ([4]) à la structure type perovskite [([2]), ([3])] a permis d'attribuer aux termes $(R_A + R_0^{2-})$ et $(R_B + R_0^{2-})$ de l'équation (I) des valeurs précises.

Nous avons montré en effet [([3]), ([4])] que le paramètre cristallin a de la maille peut être calculé *a priori* à partir de deux invariants θ et β, qui caractérisent les cations respectivement en coordination 12 et 6, par la relation

$$\text{(II)} \qquad \left(\frac{\sqrt{2}+1}{2}\right) a = \beta + \theta, \qquad \text{avec} \quad \theta = (R_A + R_0^{2-}) \quad \text{et} \quad \beta = (R_B + R_0^{2-}).$$

Avec ces conventions, l'équation (I) s'écrit :

$$\text{(III)} \qquad t = \frac{\theta}{\beta\sqrt{2}}.$$

Notons que pour une phase perovskite déterminée de paramètre a, l'étude de la structure permet de montrer que les distances « anion-cation » sont respectivement

$$\theta_0 = \frac{a\sqrt{2}}{2} \qquad \text{et} \qquad \beta_0 = \frac{a}{2},$$

valeurs qu'il ne faut pas confondre avec les invariants β et θ qui sont utilisés dans le calcul *a priori* du paramètre de maille. Pour s'en convaincre,

considérons les deux oxydes mixtes $BaSnO_3$ et $SrSnO_3$, les valeurs *a priori* des paramètres cristallins sont données par les relations

$$a_{BaSnO_3} = \frac{2}{\sqrt{2}+1}(\theta_{Ba} + \beta_{Sn}),$$
$$a_{SrSnO_3} = \frac{2}{\sqrt{2}+1}(\theta_{Sr} + \beta_{Sn}),$$

la valeur de β_{Sn} étant identique dans les deux cas (β_{Sn} : 2,086 Å), le tableau compare les valeurs calculées de a au moyen des invariants et les valeurs expérimentales proposées dans la bibliographie [6].

TABLEAU

Composés	a_{calc} (Å)	a_{exp} (Å)	$\beta_0 = \frac{a}{2}$ (Å)
$BaSnO_3$	4 117	4 119	2 059
$SrSnO_3$	4 028	4 033	2 015

$\theta_{Ba} = 2,886$ Å [3], $\theta_{Sr} = 2,775$ Å [3], $\beta_{Sn} = 2,086$ Å [5]

Il apparaît donc clairement que si β est une constante, β_0 est une variable qui dépend de la nature du cation en coordination 12, il existe cependant entre β_0, θ_0, β et θ la relation

(IV) $$\theta + \beta = \theta_0 + \beta_0.$$

La signification respective de β_0 et β étant précisée, remplaçons a par β_0 dans l'équation (II) et divisons par β, ce qui donne

$$1 + \frac{\theta}{\beta} = (\sqrt{2}+1)\frac{\beta_0}{\beta}$$

et comme d'après l'équation (III),

$$\frac{\theta}{\beta} = t\sqrt{2},$$

il vient

(V) $$1 + t\sqrt{2} = \frac{\beta_0}{\beta}(\sqrt{2}+1).$$

Définissons par $\tau = 1 - \beta_0/\beta$, le taux de compression de la distance « métal-oxygène » en coordination 6 (nous admettons, ce qui est fréquemment le cas, que $\beta_0 < \beta$), l'équation (V) s'écrit alors

(VI) $$t = 1 - \tau\left(1 + \frac{\sqrt{2}}{2}\right) = 1 - 1,707\,\tau.$$

Cette dernière expression montre que le facteur t est lié à la compression de la distance « métal-oxygène » en coordination 6. Comme cette

compression est nécessairement limitée, il est évident qu'il existe une valeur τ limite au-delà de laquelle ou bien la maille n'existera plus, ou bien la maille affectera un système cristallin de symétrie plus basse.

Sans pouvoir actuellement justifier la valeur empirique $t = 0{,}8$ qui est la valeur limite au-delà de laquelle la structure type perovskite n'existe plus, que la maille soit déformée ou non, il est cependant possible d'établir une relation expérimentale donnant avec précision la limite du passage de la forme cubique à une forme de plus basse symétrie : c'est ce point de vue que nous développerons ultérieurement.

(*) Séance du 31 janvier 1972.

(1) V. M. Goldschmidt, *Skifter utgitt av. det Norske Videnskaps. Akademi*, Oslo, 2, 1926, p. 1-117.

(2) P. Poix, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4761.

(3) P. Poix, *Bull. Soc. franç. Céram.*, 72, juillet-septembre 1966, p. 3-13.

(4) P. Poix, *Liaisons interatomiques et propriétés physiques des composés minéraux* (*Séminaire de Chimie de l'État solide*, I, 1966-1967, p. 82-124, C.D.U. et S.E.D.E.S.).

(5) P. Poix, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1139.

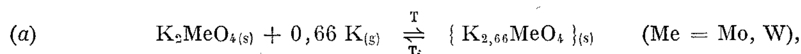
(6) A. J. Smith et A. J. E. Welch, *Acta Cryst.*, 13, 1960, p. 653.

Laboratoire de Chimie minérale,
Bât. 420,
Faculté des Sciences,
91-*Orsay, Essonne.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un nouveau type de molybdate et de tungstate basique de potassium de formule* $K_6Me_2O_9$ (Me = Mo, W). Note (*) de MM. **Henri Kessler** et **André Hatterer**, présentée par M. Georges Champetier.

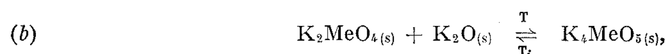
Le chauffage d'un mélange stœchiométrique K_2MeO_4 (Me = Mo, W) et K_2O vers 420°C permet d'obtenir un nouveau type de métallate basique $K_6Me_2O_9$. Ces deux sels blancs hygroscopiques, solubles dans l'eau avec hydrolyse, sont caractérisés par analyses chimique et radiocristallographique. Ils se forment également avec d'autres phases par action ménagée du potassium sur les monométallates K_2MeO_4 et les oxydes MeO_2 et MeO_3.

Deux produits de formule brute (1) $\{K_{2,66}MoO_4\}$ et $\{K_{2,66}WO_4\}$ se forment de façon réversible par action du potassium gazeux sur les monométallates alcalins K_2MeO_4 (2)



$$(a)\qquad K_2MeO_{4(s)} + 0,66\ K_{(g)} \underset{T_i}{\overset{T}{\rightleftharpoons}} \{K_{2,66}MeO_4\}_{(s)} \qquad (Me = Mo, W),$$

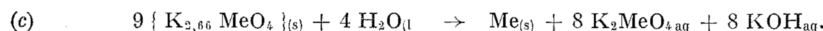
avec T = 250 à 350°C selon la tension de vapeur du potassium et $T_i > 500°C$ sous vide. Les clichés de diffraction des rayons X de ces produits bruts présentent selon Réau (3) quelques analogies avec ceux des métallates basiques K_4MeO_5, obtenus également par une réaction réversible (4)



$$(b)\qquad K_2MeO_{4(s)} + K_2O_{(s)} \underset{T_i}{\overset{T}{\rightleftharpoons}} K_4MeO_{5(s)},$$

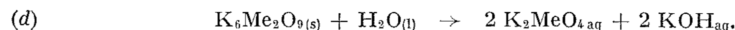
avec $T > 400°C$ et $T_i \sim 630$ (Me = Mo) ou 650°C (Me = W) sous O_2.

Traités par l'eau, nos produits donnent une solution saline alcaline et un résidu métallique selon l'équation :



$$(c)\qquad 9\{K_{2,66}\ MeO_4\}_{(s)} + 4\ H_2O_{(l)} \rightarrow Me_{(s)} + 8\ K_2MeO_{4\,aq} + 8\ KOH_{aq}.$$

Ces deux observations permettent d'envisager l'existence d'un métallate K_2MeO_4, 1/2 K_2O, soit $K_6Me_2O_9$, non encore caractérisé à notre connaissance, moins basique que K_4MeO_5 et hydrolysable ainsi :



$$(d)\qquad K_6Me_2O_{9(s)} + H_2O_{(l)} \rightarrow 2\ K_2MeO_{4\,aq} + 2\ KOH_{aq}.$$

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons repris l'étude partielle du système K_2O-K_2MeO_4 pour les rapports molaires

$$r = \frac{K_2O}{K_2MeO_4} \text{ variant de 0 à 1.}$$

Des quantités pesées d'oxyde K_2O [préparé selon la méthode de Kohlmuller [5]] et de métallate K_2MeO_4 sont intimement mélangées et broyées sous atmosphère d'argon de teneur en eau inférieure à 5 v. p. m. Le mélange est chauffé en tube nickel contenu dans une ampoule en verre pyrex, scellée sous une pression d'argon de 100 Torr environ.

Deux chauffages de 20 h à 420°C avec un broyage fin intermédiaire permettent d'obtenir des produits pulvérulents hygroscopiques, aux clichés de diffraction de rayons X reproductibles.

Deux types de métallates basiques blancs sont mis en évidence :

— le premier, de formule K_4MeO_5 et de clichés de diffraction en très bon accord avec ceux déjà publiés par Réau [4];

— le deuxième, correspond à $r = 1/2$ soit $K_6Me_2O_9$ est nouveau. Sa formule est confirmée par analyse chimique de la solution aqueuse obtenue selon l'équation (*d*) : les valeurs dosées et calculées pour les ions OH^- et MeO_4^{--} concordent à 1 % près.

TABLEAU

Dépouillement des clichés Debye-Scherrer de $K_6Me_2O_9$

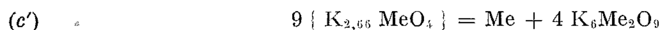
(en tube de Lindemann scellé; rayonnement CuK_α)

$K_6Mo_2O_9$				$K_6W_2O_9$			
I_{rel}	*d* (Å)	I_{rel}	*d* (Å)	I_{rel}	*d* (Å)	I_{rel}	*d* (Å)
m	4,95	tf	1,865	m	4,95	tf	2,19
m	4,79	m	1,789	m	4,79	f	2,12
mf	4,44	mf	1,757	mf	4,45	m	2,07
mf	4,13	m	1,738	mf	4,13	tf	1,986
tf	3,74	f	1,704	ttf	3,95	f	1,971
TF	3,03	m	1,682	tf	3,74	f	1,955
m	3,01	f	1,614	ttf	3,56	ttf	1,932
m	2,86	f	1,589	ttf	3,18	f	1,894
f	2,73	tf	1,570	TF	3,03	f	1,875
tf	2,59	m	1,518	mf	3,00	f	1,848
tf	2,54			m	2,86	tf	1,823
f	2,48			tf	2,71	m	1,796
tf	2,42			f	2,66	mf	1,765
tf	2,33			f	2,64	m	1,745
mF	2,23			f	2,60	f	1,711
f	2,11			m	2,54	m	1,688
m	2,07			F	2,48	m	1,614
f	2,02			f	2,41	f	1,599
f	1,962			tf	2,33	f	1,586
tf	1,926			tf	2,28	m	1,524
tf	1,894			mF	2,23		

En dehors des valeurs $r = 0 - 0{,}5$ et 1, les produits sont des mélanges contenant deux des trois métallates considérés, K_2MeO_4, $K_6Me_2O_9$ et K_4MeO_5 [10].

Les diagrammes de poudre des phases $K_6Me_2O_9$, très probablement isotypes (tableau), sont identiques à ceux des produits que nous avions formulés $\{K_{2,66}MeO_4\}$ [2] mais avec quelques raies faibles supplémentaires, probablement par suite d'une meilleure cristallinité.

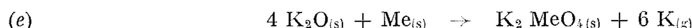
Ainsi les produits bruts issus de la réaction (*a*) sont effectivement des mélanges définis



$$(c') \qquad 9\,\{K_{2,66}\,MeO_4\} = Me + 4\,K_6Me_2O_9$$

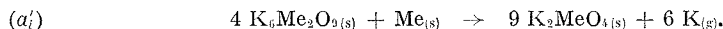
dans lesquels la caractérisation radiocristallographique du métal reste difficile. Celui-ci est à faible teneur (environ 5 % en poids) et ses raies de diffraction sont communes à celles des métallates (pour $d > 1{,}52$ Å).

La combinaison des relations (*c'*) et (*d*) explique le traitement par l'eau selon (*c*). D'autre part, la réversibilité de la réaction globale (*a*) par élévation de température, ainsi que l'oxydoréduction probable [6]



$$(e) \qquad 4\,K_2O_{(s)} + Me_{(s)} \rightarrow K_2\,MeO_{4\,(s)} + 6\,K_{(g)}$$

conduisent à envisager également la réduction des métallates basiques par le métal de transition selon



$$(a'_i) \qquad 4\,K_6Me_2O_{9\,(s)} + Me_{(s)} \rightarrow 9\,K_2MeO_{4\,(s)} + 6\,K_{(g)}.$$

Cette hypothèse se vérifie expérimentalement : un mélange intime $K_6Me_2O_9 + Me$ en proportions stœchiométriques 4/1 libère effectivement du potassium sous vide à partie de 450°C. Toutefois le sel basique pourrait d'abord se dissocier en K_2MeO_4 et K_2O, ce dernier oxydant ensuite le métal Me en monométallate avec départ de potassium selon (*e*).

Ainsi, la formation de métallate basique $K_6Me_2O_9$, remarquablement stable dans la vapeur de potassium, explique nos résultats antérieurs [2] sur le système $K\text{-}K_2MeO_4$. La réversibilité de la réaction (*a*) résulte d'une oxydoréduction (a'_i) favorisée par la forme β (cubique A 15) du métal de transition très divisé, et non d'une insertion ou inclusion de l'élément alcalin.

L'action ménagée des vapeurs de potassium sur les oxydes MeO_2 et MeO_3 [7] ainsi que sur les polymétallates [8] pourrait également s'expliquer par la combinaison des systèmes $K + K_2MeO_4$ et K ou $K_2O + MeO_3$ avec formation des phases $K_6Me_2O_9$.

Ainsi les spectres d'absorption infrarouge des produits $\{K_{2,66}MeO_4\}$ obtenus par Guérin [8] seraient en fait ceux des nouveaux métallates $K_6Me_2O_9$ contenant un peu de métal Me.

Compte tenu de l'existence de molybdates tel $Na_2Zn_2Mo_2O_9$ ([9]) on peut envisager une famille avec au moins deux types de composés $A^I_6Me_2O_9$ et $A^I_2\,B^{II}_2\,Me_2O_9$. La préparation de nouveaux homologues retient notre attention, en particulier avec A^I = Na, Rb, Cs et aussi B^{II} = Fe, Co, Ni.

(*) Séance du 29 novembre 1971.

([1]) Sur une formule brute, les accolades indiquent un produit susceptible d'être un mélange hétérogène.

([2]) A. Hatterer, H. Kessler et C. Ringenbach, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 286.

([3]) J. M. Reau, Communication privée.

([4]) J. M. Reau, *Thèse Docteur ès Sciences*, Bordeaux, 1970; J. M. Reau et C. Fouassier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 398.

([5]) R. Kohlmuller, *Anal. Chem.*, 4, 1959, p. 1187.

([6]) E. G. Bunzel et E. J. Kohlmeyer, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 254, 1947, p. 1 pour le système Na_2O-Me/Na_2MeO_4-Na.

([7]) A. Hatterer, H. Kessler et C. Ringenbach, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 328.

([8]) R. Guérin, *Thèse de 3e cycle*, Rennes, 1970.

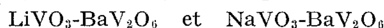
([9]) S. Launay, C. Gicquel et R. Bouaziz, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 891.

([10]) Les deux phases $K_6Me_2O_9$ et K_4MeO_5 présentent des diagrammes de poudres très voisins, et sont de ce fait difficilement individualisables dans leurs mélanges de composition $0{,}5 < r < 1$.

Laboratoire
C. M. A./E. R. A./C. N. R. S. 117,
École Supérieure de Chimie,
3, *rue A.-Werner,* 68-*Mulhouse,* 2e,
Haut-Rhin.

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et étude des monocristaux des métavanadates :* $LiVO_3$ *et* BaV_2O_6. Note (*) de MM. **William Freundlich**, **Alfred Erb**, **Michel Quarton** et **Jacques Perraud**, présentée par M. Georges Champetier.

Établissement des diagrammes d'équilibre liquide-solide des systèmes


$LiVO_3$-BaV_2O_6 et $NaVO_3$-BaV_2O_6

et leur utilisation pour l'obtention de monocristaux des composés $LiVO_3$ et BaV_2O_6. Détermination des données cristallographiques.

L'existence des métavanadates alcalins ou alcalino-terreux est bien établie [(1), (2)] et leur utilisation dans des synthèses de nouveaux matériaux minéraux répandue.

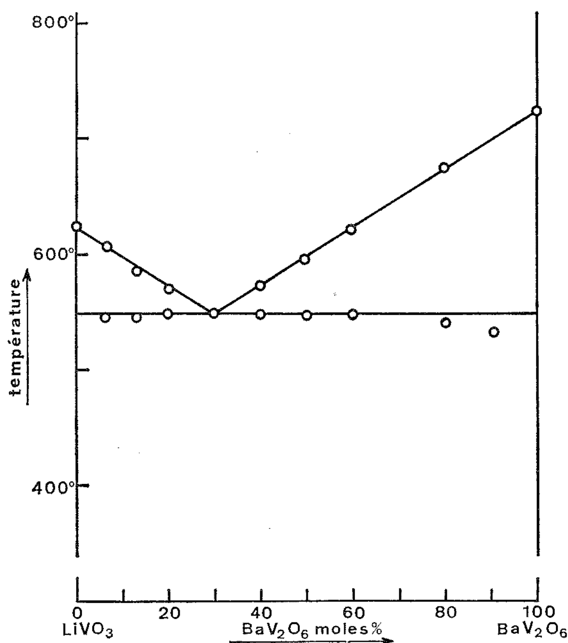


Fig. 1

Aucune étude structurale n'ayant été signalée, nous nous sommes proposés de combler cette lacune.

La présente Note concerne la préparation des monocristaux et la détermination des données cristallographiques de $LiVO_3$ et BaV_2O_6.

L'élaboration de monocristaux à partir des composés purs fondus s'avérant sans succès, nous avons utilisé les fondants afin d'abaisser la température de fusion.

Nous avons pu ainsi obtenir de beaux cristaux de $LiVO_3$ et de BaV_2O_6 par solidification lente des mélanges eutectiques : $LiVO_3 + BaV_2O_6$ et $NaVO_3 + BaV_2O_6$ respectivement.

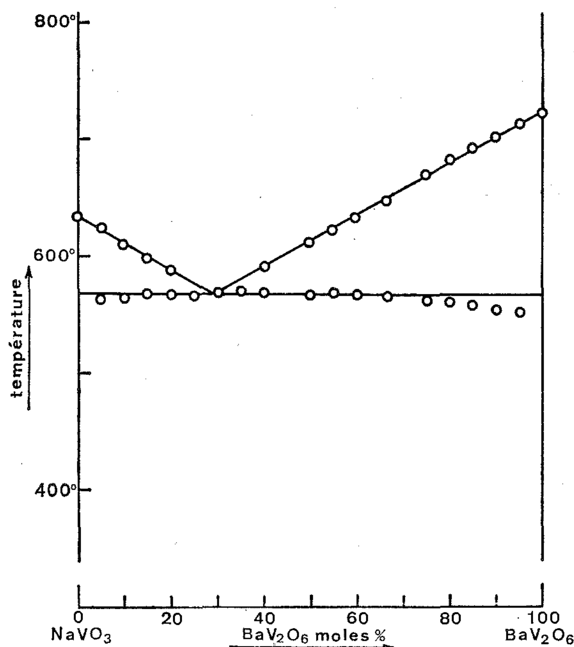


Fig. 2

Les diagrammes d'équilibre liquide-solide de ces deux systèmes précisent les températures et les proportions des eutectiques correspondants (*fig.* 1 et 2) :

Système	Eutectique moles BaV_2O_6 (%)	Eutectique t (°C)
$LiVO_3$-BaV_2O_6	30,0	548
$NaVO_3$-BaV_2O_6	28,5	568

Le métavanadate BaV_2O_6 est obtenu par réaction dans l'état solide entre le carbonate $BaCO_3$ et l'oxyde V_2O_5 à 700°C pendant 24 h.

Les métavanadates alcalins $NaVO_3$ et $LiVO_3$ sont préparés en solution aqueuse par précipitation avec le nitrate correspondant suivie d'une déshydratation ([3]). Le dernier composé peut être aussi obtenu par chauffage progressif et prolongé de Li_2CO_3 et V_2O_5 au-dessous de 600°.

$LiVO_3$. — Le diagramme de poudre s'indexe dans le système monoclinique (tableau I) avec les paramètres :

$$a = 10{,}18 \pm 0{,}01 \text{ Å}, \quad b = 8{,}41 \pm 0{,}01 \text{ Å}, \quad c = 5{,}873 \pm 0{,}007 \text{ Å},$$
$$\beta = 110°48' \pm 10'.$$

TABLEAU I

$LiVO_3$

$\frac{I}{I_0}$	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	$h\ k\ l$
13	6,32	6,30	1 1 0
100	4,761	4,759	2 0 0
16	4,214	4,206	0 2 0
85	3,348	3,339	0 2 1
11	3,157	3,152	2 2 0
85	3,057	3,061	$\bar{2}$ 2 1
32	2,968	2,969	3 1 0
32	2,859	2,857	$\bar{2}$ 0 2
44	2,757	2,745	0 0 2
		2,766	$\bar{1}$ 1 2
9	2,498	2,492	2 2 1
11	2,316	2,310	3 1 1
		2,324	1 1 2
		2,325	1 3 1
4	2,102	2,101	3 3 0
		2,103	0 4 0
13	1,968	1,964	0 4 1
		1,972	$\bar{4}$ 2 2
9	1,902	1,898	$\bar{3}$ 3 2
		1,902	$\bar{2}$ 4 1
13	1,857	1,857	5 1 0
		1,858	$\bar{3}$ 1 3
15	1,777	1,774	$\bar{2}$ 2 3

TABLEAU II

BaV_2O_6

$\frac{I}{I_0}$	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	$h\ k\ l$
39	7,041	7,038	1 1 0
9	5,254	5,257	1 1 1
12	4,923	4,926	0 2 1
5	4,242	4,242	2 0 0
13	3,955	3,954	0 0 2
10	3,766	3,765	1 3 0
22	3,735	3,737	2 0 1
91	3,445	3,446	1 1 2
100	3,398	3,399	1 3 1
24	3,348	3,349	0 2 2
74	3,213	3,214	2 2 1
26	2,928	2,927	0 4 1
30	2,891	2,891	2 0 2
24	2,757	2,758	3 1 0
7	2,726	2,726	1 3 2
13	2,631	2,629	2 2 2
4	2,468	2,469	1 1 3
18	2,432	2,432	0 2 3
22	2,415	2,416	1 5 0
27	2,410	2,409	2 4 1
10	2,347	2,346	3 3 0
11	2,263	2,263	3 1 2
35	2,249	2,249	3 3 1
28	2,240	2,239	2 0 3
34	2,159	2,159	1 3 3
7	2,121	2,121	4 0 0
16	2,109	2,109	2 2 3
6	2,063	2,062	1 5 2
8	2,030	2,030	0 6 1
9	2,023	2,022	0 4 3
7	2,019	2,018	3 3 2
15	1,978	1,977	0 0 4
9	1,947	1,948	4 2 1
6	1,905	1,906	3 1 3
15	1,882	1,882	3 5 0
		1,883	2 6 0
13	1,869	1,869	4 0 2
11	1,856	1,855	0 6 2
10	1,825	1,825	2 4 3
8	1,792	1,792	4 2 2
		1,792	2 0 4
9	1,782	1,781	1 5 3
6	1,760	1,761	1 7 0
		1,759	4 4 0
17	1,752	1,752	3 3 3
11	1,717	1,717	4 4 1
17	1,698	1,699	3 5 2

L'étude sur monocristal met en évidence les seules conditions de réflexion :

$$hkl \text{ pour } h + k = 2n,$$
$$h0l \text{ pour } l = 2n \text{ et } (h = 2n),$$

ce qui permet de ne retenir que les groupes spatiaux C*c* et C 2/*c*.

BaV_2O_6. — Les monocristaux se présentent sous la forme de parallélépipèdes, allongés suivant l'axe $\vec{c}$ de couleur jaune-vert très pâle. Le spectre de diffraction X (tableau II) est indexé dans le système orthorhombique avec les valeurs de paramètres :

$$a = 8{,}484 \pm 0{,}003 \text{ Å}, \quad b = 12{,}605 \pm 0{,}003 \text{ Å}, \quad c = 7{,}908 \pm 0{,}003 \text{ Å}.$$

Les seules conditions de réflexion étant $h + k = 2n$ pour *hkl*, les groupes d'espace possibles sont : C 222, C *mm* 2, A *mm* 2 et la classe holoèdre C *mmm*.

La densité mesurée dans le xylène à 24°C est de 3,97 ± 0,04. Elle est en bon accord avec la densité calculée (3,95) obtenue en plaçant six groupements formulaires par maille élémentaire. Ce résultat implique que certains atomes occupent nécessairement des positions particulières à l'intérieur de la maille.

(*) Séance du 24 janvier 1972.

(1) R. Kohlmuller et J. Martin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 748.
(2) R. Kohlmuller et J. Perraud, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 642.
(3) J. Perraud *Thèse*, Paris, 1972 (à paraître).

Laboratoire de Chimie minérale
de Paris VI,
E. R. n° 9, C. N. R. S.,
11, quai Saint-Bernard,
75-Paris, 5e.

CHIMIE MINÉRALE. — *Les systèmes* TlF-HfF_4 *et* TlF-ZrF_4. Note (*) de MM. **Daniel Avignant** et **Jean-Claude Cousseins**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude des systèmes TlF-HfF_4 et TlF-ZrF_4 par analyse thermique différentielle et radiocristallographie a permis de mettre en évidence trois types de composés : Tl_3MF_7, Tl_2MF_6 et $TlMF_5$ (M = Hf, Zr).

Dans le cadre d'un travail se rapportant aux composés fluorés du thallium monovalent et d'éléments tétravalents, nous avons étudié les systèmes TlF-HfF_4 et TlF-ZrF_4. Les diagrammes des équilibres liquide-solide ont été établis suivant une technique décrite antérieurement (1).

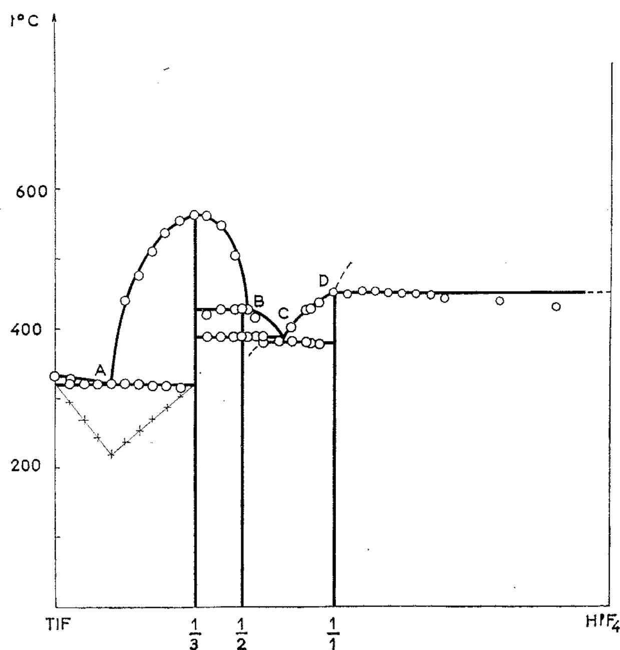


Fig. 1

Les branches de liquidus n'ont pu être déterminées que jusqu'à une composition de 50 moles MF_4 %. En effet, pour les concentrations plus riches en MF_4, des pertes de poids non négligeables sont constatées. HfF_4 et ZrF_4 ont été obtenus en déshydratant sous gaz fluorhydrique les fluorures hydratés.

Les diagrammes d'équilibre des deux systèmes sont très analogues (*fig.* 1 et 2). Ils mettent en évidence trois composés de rapports molaires

TlF/MF_4 : 3/1, 2/1 et 1/1. Ceux-ci correspondent aux formules : Tl_3MF_7, Tl_2MF_6 et $TlMF_5$. Tl_2HfF_6 présente une transformation polymorphique réversible à 384°C.

Tl_2ZrF_6 et $TlZrF_5$ forment un eutectique à 392°C pour 42 moles ZrF_4 %, mais aucun effet thermique correspondant à cet eutectique n'est enregistré pour les rapports molaires TlF/ZrF_4 compris entre 2 et 1,66 environ, ce qui milite en faveur d'un domaine monophasé dans cette zone de concentrations. Un phénomène analogue est observé pour le système $TlF-HfF_4$;

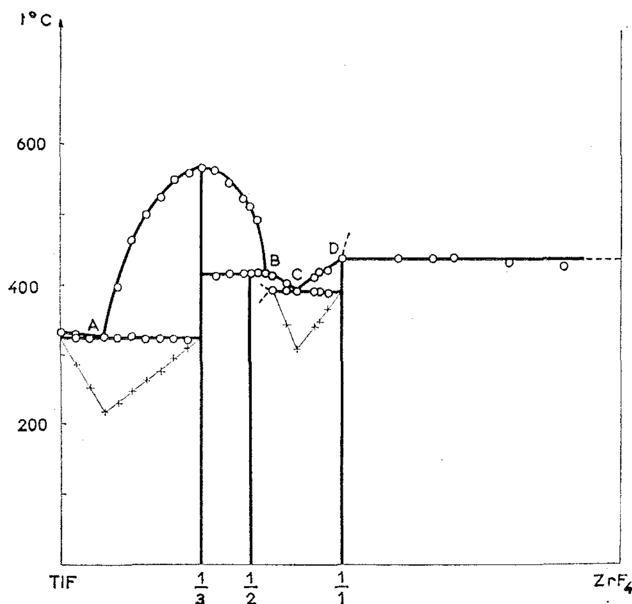


Fig. 2

cependant le début de l'eutectique n'a pu être déterminé avec précision par suite de la proximité de la température de l'eutectique et de celle du palier de transformation polymorphique de Tl_2HfF_6. Les principales caractéristiques de ces diagrammes sont rassemblées dans les tableaux I et II.

Les composés sont obtenus en chauffant un mélange stœchiométrique des deux fluorures en tube d'or scellé.

Tl_3MF_7. — Tl_3HfF_7 et Tl_3ZrF_7 s'obtiennent à 350°C. Ils cristallisent dans le système cubique et sont isotypes de $(NH_4)_3ZrF_7$ [(2) à (5)]. Les données numériques relatives à ces composés sont les suivantes :

	a (Å)	d_{exp}	d_{calc}	Z
Tl_3HfF_7..........	9,335 ± 0,002	7,49	7,55	4
Tl_3ZrF_7..........	9,340 ± 0,002	6,78	6,82	4

TABLEAU I

Moles de HfF_4 (%)	Température de fusion (°C)	
0	330	TlF
9	322	Eutectique A
25	567	Tl_3HfF_7
33,3	424 (décomp.)	Tl_2HfF_6
34	424	Péritectique B
39	380	Eutectique C
50	452	$TlHfF_5$

TABLEAU II

Moles de ZrF_4 (%)	Température de fusion (°C)	
0	330	TlF
7,5	324	Eutectique A
25	565	Tl_3ZrF_7
33,3	426 (décomp.)	Tl_2ZrF_6
37	426	Péritectique B
42	392	Eutectique C
50	436	$TlZrF_5$

Tl_2MF_6. — Les deux composés s'obtiennent par chauffage à 400°C. Ils cristallisent dans le système orthorhombique ([6]). La variété haute température de Tl_2HfF_6 n'a pu être stabilisée par trempe.

Pour les rapports molaires TlF/MF_4 compris entre 2 et 1,66 environ on observe un domaine monophasé. L'intensité de certaines raies de Tl_2MF_6 diminue en même temps que le rapport TlF/MF_4 et ces raies disparaissent pour le rapport $TlF/MF_4 = 1,66$ environ. Les deux solutions solides limites sont isotypes de β_1-K_2UF_6 ([7]). Nous les avons indexées dans le système hexagonal avec comme paramètres :

	a (Å)	*c* (Å)
$Tl_{1,66}HfF_{5,66}$	$6,74 \pm 0,01$	$3,84 \pm 0,005$
$Tl_{1,66}ZrF_{5,66}$	$6,76 \pm 0,01$	$3,85 \pm 0,005$

Les incertitudes existant sur la structure de Tl_2MF_6 font qu'il ne nous a pas encore été possible de préciser le mécanisme du passage de cette structure à celle du type β_1-K_2UF_6 dans les systèmes TlF-MF_4.

TlMF$_5$. — Ces deux fluorures s'obtiennent à 400°C. Nous n'avons trouvé aucune isotypie avec des composés du même type. Les spectres de diffraction X de ces composés sont donnés dans le tableau III.

TABLEAU III

TlHfF$_5$				TlZrF$_5$			
d (Å)	I	*d* (Å)	I	*d* (Å)	I	*d* (Å)	I
6,68	1	2,53	9	6,70	1	2,56	13
3,93	12	2,47	20	3,96	33	2,53	23
3,60	28	2,45	20	3,85	1	2,48	26
3,56	56	2,38	10	3,60	34	2,43	9
3,39	100	2,25	12	3,53	42	2,37	15
3,31	31	2,17	5	3,41	100	2,25	8
3,21	19	2,11	11	3,28	32	2,21	6
3,05	16	2,03	1	3,22	13	2,19	7
2,79	46	2,01	1	3,05	8	2,14	6
2,60	7	1,969	10	2,80	52	2,11	8
2,58	8	1,957	14	2,63	15	2,10	9

(*) Séance du 24 janvier 1972.

(1) D. AVIGNANT et J.-C. COUSSEINS, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1446.
(2) G. C. HAMPSON et L. PAULING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 2702.
(3) W. H. ZACHARIASEN, *Acta Cryst.*, 7, 1954, p. 792.
(4) H. J. HURST et J. C. TAYLOR, *Acta Cryst.*, B, 26, 1970, p. 417.
(5) H. J. HURST et J. C. TAYLOR, *Acta Cryst.*, B, 26, 1970, p. 2136.
(6) H. BODE et G. TEUFER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 283, 1956, p. 18.
(7) G. BRUNTON, *Acta Cryst.*, B, 25, 1969, p. 2163.

Service de Chimie minérale,
U. E. R. « Sciences exactes et naturelles »,
Complexe scientifique
des Cézeaux,
B. P. n° 45, 63-*Aubière,*
Puy-de-Dôme.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude comparative d'une série de composés doubleurs de fréquence.* Note (*) de MM. **Jean Ravez** et **Jean-Pierre Budin**, présentée par M. Henri Moureu.

Une étude comparative des propriétés cristallographiques, diélectriques et d'optique non linéaire des phases $ABCNb_5O_{15}$ (A = Ca, Sr, Ba; B = Ca, Sr, Ba; C = Na, K) a été réalisée. Neuf phases de type « bronzes oxygénés de tungstène » ont été isolées : la symétrie et les paramètres des mailles élémentaires ont été déterminés. Toutes ces phases sont ferroélectriques, les températures de Curie ont été précisées. Quatre d'entre elles présentent un intérêt potentiel pour la production d'harmoniques optiques. La puissance émise pour l'harmonique $\lambda = 0,53\ \mu$ croît dans le même sens que la température de Curie ferroélectrique.

Le niobate de baryum et de sodium $Ba_2NaNb_5O_{15}$ appelé communément « banana » est un composé ferroélectrique qui donne lieu à des applications en optique non linéaire et en électrooptique, en particulier pour la génération de la deuxième harmonique à 0,53 μ à partir de la raie 1,06 μ [(1) à (5)]. $Ba_2NaNb_5O_{15}$ possède une structure de type « bronzes oxygénés de tungstène »; à température ambiante il cristallise avec la symétrie orthorhombique et devient quadratique au-dessus de 260°C (3).

Nous nous sommes proposé de réaliser une étude comparative des phases $ABCNb_5O_{15}$ (A = Ca, Sr, Ba; B = Ca, Sr, Ba; C = Na, K) afin de préciser l'influence des diverses substitutions sur leurs propriétés cristallographiques, diélectriques et d'optique non linéaire.

Les réactions de préparation ont été effectuées en creuset de platine à 1250°C à partir des niobates alcalins et alcalino-terreux. Toutes les chauffes sont suivies de refroidissements lents afin d'obtenir les variétés stables à température ambiante.

Étude cristallographique. — Une étude radiocristallographique a permis de mettre en évidence neuf phases : $Sr_2KNb_5O_{15}$, $Ba_2NaNb_5O_{15}$, $BaSrNaNb_5O_{15}$, $Sr_2KNb_5O_{15}$, $Ba_2KNb_5O_{15}$, $BaSrKNb_5O_{15}$, $BaCaNaNb_5O_{15}$, $SrCaKNb_5O_{15}$ et $BaCaKNb_5O_{15}$. Les trois dernières sont nouvelles.

Nous avons préparé des monocristaux de $Ba_2NaNb_5O_{15}$ et des trois phases contenant du calcium, par refroidissement lent après fusion. Les résultats obtenus, ainsi que les paramètres calculés dans le cas des mailles quadratiques, sont reportés au tableau I.

Étude diélectrique. — Les phases $ABCNb_5O_{15}$ présentent toutes des transitions ferroélectriques-paraélectriques. Le tableau II donne les températures de Curie obtenues, ainsi que les valeurs trouvées par les auteurs antérieurs.

TABLEAU I

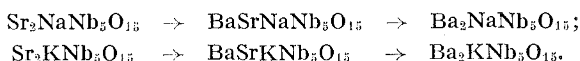
Symétrie et paramètres des mailles élémentaires des phases $ABCNb_5O_{15}$ *à* 20°C

	Système	Système (auteurs antérieurs)	Paramètres de la maille quadratique
$Sr_2NaNb_5O_{15}$....	–	Orthorhombique ([3])	$a = 12{,}347 \pm 0{,}006$ Å (*) $c = 3{,}895 \pm 0{,}002$ Å
$Ba_2NaNb_5O_{15}$....	Orthorhombique	» ([3])	$a = 12{,}465 \pm 0{,}006$ Å $c = 3{,}995 \pm 0{,}002$ Å (*)
$BaSrNaNb_5O_{15}$..	–	Quadratique ([3])	$a = 12{,}443 \pm 0{,}006$ Å $c = 3{,}945 \pm 0{,}003$ Å
$Sr_2KNb_5O_{15}$.....	–	» ([4])	$a = 12{,}470 \pm 0{,}006$ Å $c = 3{,}937 \pm 0{,}002$ Å
$Ba_2KNb_5O_{15}$....	–	» ([4])	$a = 12{,}540 \pm 0{,}005$ Å $c = 4{,}019 \pm 0{,}002$ Å
$BaSrKNb_5O_{15}$...	–	» ([5])	$a = 12{,}520 \pm 0{,}006$ Å $c = 3{,}975 \pm 0{,}003$ Å
$BaCaNaNb_5O_{15}$..	Orthorhombique	–	$a = 12{,}421 \pm 0{,}005$ Å (*) $c = 3{,}920 \pm 0{,}003$ Å (*)
$SrCaKNb_5O_{15}$...	»	–	$a = 12{,}389 \pm 0{,}006$ Å $c = 3{,}917 \pm 0{,}003$ Å (*)
$BaCaKNb_5O_{15}$...	Quadratique	–	$a = 12{,}442 \pm 0{,}006$ Å $c = 3{,}954 \pm 0{,}003$ Å

(*) Paramètres des mailles quadratiques correspondantes.

Deux hypothèses, d'ailleurs assez restrictives, peuvent être proposées :

— Dans l'ensemble la température de Curie croît avec la taille des cations alcalino-terreux :



$$Sr_2NaNb_5O_{15} \rightarrow BaSrNaNb_5O_{15} \rightarrow Ba_2NaNb_5O_{15};$$
$$Sr_2KNb_5O_{15} \rightarrow BaSrKNb_5O_{15} \rightarrow Ba_2KNb_5O_{15}.$$

— En général la température de Curie croît comme la différence de tailles entre les cations en sites (4 *c*) et (2 *a*) :



$$Sr_2KNb_5O_{15} \rightarrow Sr_2NaNb_5O_{15}; \quad Ba_2KNb_5O_{15} \rightarrow Ba_2NaNb_5O_{15}.$$

L'explication paraît en être la suivante : les sites (4 *c*) (distance Ba—O de 2,71 à 3,28 Å dans $Ba_6Nb_8Ti_2O_{30}$) sont plus volumineux que les sites (2 *a*) (Ba—O : 2,82 Å) ([6]). Les dimensions du réseau des octaèdres NbO_6 étant fixées par les positions des atomes de niobium en sites (2 *b*) (1/2, 0, *z*; 0, 1/2, *z*), la distorsion augmente si les déformations jouent dans le même sens : dilatation des sites (4 *c*), contraction des sites (2 *a*).

ÉTUDE D'OPTIQUE NON LINÉAIRE. — Les résultats obtenus sont essentiellement qualitatifs. La nature même des échantillons, qui sont des poudres très fines ($\hat{r} \leq 5\ \mu$), non calibrées, et dont les grains ne sont

TABLEAU II

	Températures de Curie (°C)	Températures de Curie (°C) (auteurs antérieurs)
$Sr_2NaNb_5O_{15}$	266 ± 10	270 (3)
$Ba_2NaNb_5O_{15}$	580 ± 10	{ 585 (4) { 560 (2)
$BaSrNaNb_5O_{15}$	274 ± 7	260 (2)
$Sr_2KNb_5O_{15}$	164 ± 7	{ 156 (4) { 172 (3)
$Ba_2KNb_5O_{15}$	395 ± 10	392 (4)
$BaSrKNb_5O_{15}$	278 ± 15	247 (4)
$BaCaNaNb_5O_{15}$	325 ± 10	–
$SrCaKNb_5O_{15}$	273 ± 10	–
$BaCaKNb_5O_{15}$	266 ± 10	–

TABLEAU III

Phases	Puissance émise pour $\lambda = 0,53\ \mu$ (unité arbitraire)	Températures de Curie (°C)
$Ba_2NaNb_5O_{15}$	3 200	580
$Ba_2KNb_5O_{15}$	3 200	395
$BaCaNaNb_5O_{15}$	2 540	325
$BaSrKNb_5O_{15}$	1 800	278
$BaSrNaNb_5O_{15}$	1 000 (*)	274
$SrCaKNb_5O_{15}$	720	273
$Sr_2NaNb_5O_{15}$	400	266
$BaCaKNb_5O_{15}$	250 (*)	266
$Sr_2KNb_5O_{15}$	100 (*)	164

(*) Ces échantillons se dégradent d'une façon visible sous l'impact laser : échauffement, changement d'aspect et diminution après quelques secondes de la puissance rayonnée. La valeur donnée correspond à la puissance après stabilisation.

généralement pas monocristallins, ne permet pas d'appliquer en effet les théories semi-quantitatives de génération harmonique relatives aux poudres cristallines (7).

L'expérience que nous avons effectuée consiste à éclairer un échantillon de poudre d'assez grande épaisseur ($\sim$ 1 mm) normalement à sa surface horizontale préalablement aplanie et à mesurer la puissance harmonique rayonnée vers l'arrière au voisinage de la normale, dans un angle solide constant.

Nous donnons au tableau III les résultats dans l'ordre de puissance harmonique décroissante; ces valeurs sont exprimées en unité arbitraire. Des comparaisons peuvent être faites par rapport au « banana » qui avait donné lieu à quelques études antérieures [(2), (5), (7)].

Si $Ba_2NaNb_5O_{15}$ était déjà connu comme bon doubleur de fréquence, le tableau III montre que les trois phases $Ba_2KNb_5O_{15}$, $BaCaNaNb_5O_{15}$ et $BaSrKNb_5O_{15}$ présentent aussi un intérêt potentiel pour la production d'harmoniques optiques.

Il y a une corrélation certaine entre les propriétés ferroélectriques et d'optique non linéaire des phases étudiées : la puissance d'émission $\lambda = 0{,}53\ \mu$ est d'autant plus forte que la température de Curie est plus élevée (tableau III). Ce résultat est totalement inédit à notre connaissance. Certains travaux antérieurs montrent cependant qu'il n'est pas inattendu. D'une part, S. C. Abrahams, S. K. Kurtz et P. B. Jamieson ont montré que la température de Curie est une fonction croissante de la polarisation spontanée; d'autre part, J. Jerphagnon a mis en évidence une relation entre la polarisation spontanée et la puissance harmonique émise [(8), (9)].

Ce travail fera l'objet d'un Mémoire détaillé au *Journal of Solid State Chemistry* (10).

(*) Séance du 31 janvier 1972.

(1) B. A. Scott, E. A. Giess et D. F. O'Kane, *Mat. Res. Bull.*, 4, 1969, p. 107.

(2) L. G. Van Uitert, J. J. Rubin et W. A. Bonner, *I.E.E.E.J.Q.E.*, 10, 1968, p. 622.

(3) L. G. Van Uitert, J. J. Rubin, W. H. Grodkiewicz et W. A. Bonner, *Mat. Res. Bull.*, 4, 1969, p. 63.

(4) E. A. Giess, B. A. Scott, G. Burns, D. F. O'Kane et A. Segmuller, *J. Amer. Cer. Soc.*, 52, 1969, p. 276.

(5) J. E. Geusic, H. J. Levinstein, S. Singh, R. C. Smith et L. G. Van Uitert, *Appl. Phys. Lett.*, 12, 1968, p. 306.

(6) N. C. Stephenson, *Acta Cryst.*, 18, 1965, p. 496.

(7) S. K. Kurtz et T. T. Perry, *J. Appl. Phys.*, 39, 1968, p. 3798.

(8) S. C. Abrahams, S. K. Kurtz et P. B. Jamieson, *Phys. Rev.*, 172, 1968, p. 551.

(9) J. Jerphagnon, *Phys. Rev.*, 2, 1970, p. 1091.

(10) J. Ravez, J.-P. Budin et P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.* (en cours de parution).

J. R. : *Service de Chimie minérale structurale de l'Université de Bordeaux I, associé au C. N. R. S., 351, cours de la Libération, 33-Talence, Gironde;*

J.-P. B. : *Centre de Recherches de la Compagnie Générale d'Électricité, 91-Marcoussis, Essonne.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur un mode d'obtention des diacrylates de diols*. Note (*) de MM. **François Henry** et **Henri Jullien**, présentée par M. Georges Champetier.

Un mode opératoire est proposé pour l'obtention des diacrylates de diols. Par rapport à ceux précédemment employés, il présente l'intérêt d'améliorer notablement le rendement de la préparation, et d'isoler un certain nombre de diacrylates avec une pureté suffisante pour que leurs constantes physiques, ignorées jusqu'à présent, aient pu être déterminées.

Au cours d'une étude des propriétés d'échange d'ions de copolymères acryliques, nous avons été amenés à utiliser comme agents de réticulation des diacrylates de différents dialcools, en vue d'obtenir des échangeurs d'ions de réticulation plus ou moins dense. Les auteurs ayant décrit la préparation de ces composés [(1), (2)] se limitent à un très petit nombre de glycols, estérifiés directement par l'acide acrylique, le diester obtenu étant ensuite purifié par distillation sous pression réduite.

Cependant les rendements annoncés (au mieux de l'ordre de 40 %) nous paraissaient susceptibles d'amélioration. En outre, d'une manière générale, nous possédions peu de renseignements sur les constantes physiques de ces composés. La présente Note a donc pour but de proposer une amélioration de la méthode de préparation des diacrylates de diols, et de présenter les résultats et les constantes physiques qu'elle nous a permis d'obtenir, après avoir effectivement préparé les diacrylates des glycols suivants : éthylène-glycol, propane-diol-1.3, butane-diol-1.4, pentane-diol-1.5, hexane-diol-1.6, diéthylène-glycol, triéthylène-glycol, cyclohexane-diol-1.4, *p*-xylylène-glycol.

Mode opératoire. — Dans un ballon de 2 l à deux tubulures, surmonté d'une courte colonne de distillation munie d'une tête spéciale pour la séparation des mélanges azéotropes, nous introduisons successivement 1 mole du dialcool à traiter, 4 moles d'acide acrylique, 4 g d'acide *p*-toluène-sulfonique, 6 g d'un mélange de pyrogallol et de N-phényl-β-naphtylamine et 500 cm^3 de benzène. Pendant 4 à 6 h de chauffage à reflux, l'eau formée est éliminée, puis le mélange réactionnel est chromatographié sur une colonne d'alumine CBL 5 non désactivée, l'éluant choisi étant le benzène. Le diacrylate de glycol est ainsi séparé de l'excès d'acide acrylique et du monoacrylate éventuellement formé, comme le prouve l'absence de bandes OH dans le spectre infrarouge effectué à ce stade, après évaporation de la majeure partie du solvant. La purification du produit est ensuite achevée par distillation sous pression réduite sur colonne Vigreux, en présence d'un inhibiteur de polymérisation.

Le rendement final en diacrylate est de 80 à 85 %.

RÉSULTATS ANALYTIQUES. — Pour chacun des diacrylates préparés ont été déterminés les teneurs en carbone, hydrogène et oxygène par analyse élémentaire, et l'indice de saponification, obtenu par la méthode classique (tableau I).

TABLEAU I

		C %	H %	O %	Indice de saponification
Diacrylate d'éthylène-glycol	calc.	56,47	5,92	37,61	659,4
	tr.	55,90	5,90	37,80	640
» de propane-diol	calc.	58,68	6,57	34,74	609,2
	tr.	58,81	6,47	34,72	599,5
» de butane-diol	calc.	60,61	7,07	32,32	565,7
	tr.	60,66	7,21	32,15	578
» de pentane-diol	calc.	62,26	7,54	30,18	528,3
	tr.	62,43	7,70	29,91	538
» d'hexane-diol	calc.	63,71	7,96	28,32	495,6
	tr.	64,02	8,08	28,36	498
» de diéthylène-glycol	calc.	56,07	6,59	37,34	523,8
	tr.	56,13	6,71	37,14	520
» de triéthylène glycol	calc.	55,85	7,03	37,17	434,5
	tr.	55,98	7,00	37,08	435
» de cyclohexane-diol	calc.	64,28	7,14	28,57	500,3
	tr.	64,47	7,37	28,47	494,5
» de *p*-xylylène-glycol	calc.	68,29	5,69	26,02	455,4
	tr.	68,69	5,84	25,75	438

L'indice de réfraction et le point d'ébullition des produits liquides, ou le point de fusion des produits solides, sont indiqués dans le tableau II.

TABLEAU II

		n_D^{20}	É (°C/mmHg)	F (°C)
Diacrylate d'éthylène-glycol	Liquide	1,454 (*)	$75/_1$ (*)	–
» de propane-diol	»	1,454	$102/_2$	–
» de butane-diol	»	1,455	$93/_1$	–
» de pentane-diol	»	1,456	$110/_1$	–
» d'hexane-diol	»	1,458	$130/_1$	–
» de diéthylène-glycol	»	1,460	$118/_{0,8}$	–
» de triéthylène-glycol	»	(**)	$140\text{-}150/_{0,6}$	–
» de cyclohexane-diol	Solide	–	–	94,4
» de *p*-xylylène-glycol	»	–	–	74 (***)

(*) n_D^{20} 1,4545-1,4547, $É_{0,9}$ 62-65°C selon [2].
(**) Le produit reste coloré.
(***) F 74-75°C selon [3].

L'examen des résultats portés sur le tableau I montre une bonne concordance entre les valeurs trouvées et les valeurs théoriques des teneurs en carbone, hydrogène et oxygène, et de l'indice de saponification. Le mode

opératoire proposé pour cette préparation donne des produits dont le degré de pureté permet d'affirmer les valeurs des constantes physiques. En outre, ce procédé présente l'intérêt de doubler le rendement de l'opération, par rapport aux modes opératoires employés jusqu'à présent.

(*) Séance du 24 janvier 1972.

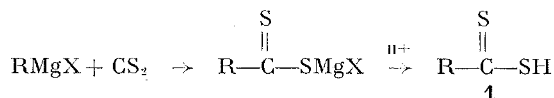
(1) Imperial Chemical Industries et R. Hill, Brevet britannique nº 423.790, 1938.
(2) J. G. Burtle, J. C. Saam et L. C. Mokrash, *J. Org. Chem.*, 17, 1952, p. 1302.
(3) J. G. Erikson, *J. Polym. Sci.*, A, 4, 1966, p. 519.

Laboratoire
de Chimie macromoléculaire appliquée
du C. N. R. S.,
2, *rue Henry-Dunant,*
94-*Thiais,*
Val-de-Marne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation d'acides dithiocarboxyliques saturés et de leurs esters*. Note (*) de MM. **Jean-Marc Beiner** et **André Thuillier**, présentée par M. Georges Champetier.

Les dithioacides aliphatiques sont préparés avec des rendements de 25 à 55 % par condensation du sulfure de carbone sur un magnésien dans le tétrahydrofuranne; par alkylation, les dithioesters sont obtenus avec de bons rendements. Dans l'alcool ou l'acétone une dialkylation a pu être réalisée.

Dithioacides aliphatiques. — La condensation des réactifs de Grignard sur le sulfure de carbone constitue une méthode générale de préparation des dithioacides **1** :



Utilisée dès 1902 par J. Houben et L. Kesselkaul (1), elle a été reprise par de nombreux auteurs [*cf.* (2) à (14)]. La réaction a été effectuée la plupart du temps dans l'éther et les faibles rendements en dithioacide aliphatique libre ont été attribués à la formation de thiocétone et de mercaptan résultant d'additions successives du magnésien et (ou) à l'instabilité du dithioacide lui-même. H. A. Dugger (14) a montré que l'utilisation du tétrahydrofuranne à — 70°C permettait d'obtenir de bons rendements de condensation mais il isole les dithioacides sous forme de sels de plomb ou de zinc dont il mentionne l'instabilité.

Nous avons constaté que l'on pouvait aisément isoler les dithioacides **1** libres, avec des rendements d'environ 40 à 50 %, le mode opératoire utilisé découlant d'essais préliminaires concernant notamment l'influence de la présence d'éther dans le milieu réactionnel, de la température initiale lors de l'addition du sulfure de carbone et de la purification des solvants.

Mode opératoire. — Le magnésien aliphatique (0,2 mole) est préparé sous azote dans l'éther sec (100 cm^3); on ajoute à — 5°C, 400 cm^3 de tétrahydrofuranne, distillé sur potasse puis sur $AlLiH_4$, puis 0,2 mole de sulfure de carbone et on laisse le mélange réactionnel revenir à la température ambiante. On libère le dithioacide par acidification à froid en présence d'éther; l'huile brute obtenue après séchage et évaporation du solvant est distillée sous pression réduite (il reste toujours un résidu indistillable important en fin d'opération).

Huit dithioacides aliphatiques ont été ainsi préparés et les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau I. Leur pureté est de 95 à 99 %. Ils sont stables et peuvent être conservés à 0° plusieurs mois sans altération notable. Des échantillons analytiques sont obtenues par CPV sur colonne de silicone SE 30.

TABLEAU I

1	R	É (°C/mm Hg) observé	É litt. (réf.)	Rdt (%)	RMN (δ exprimé en 10^{-6}) CH_3 (en α)	CH_2 (en α)	CH (en α)	HS 1	HS Thiolacide (**)
1 *a*...	Méthyle	$31\text{-}32/_{13}$	$37/_{15}$ (4)	48	2,85	–	–	6,5	4,97
1 *b*...	Étyle	$41\text{-}42/_{13}$	$48/_{17}$ (5)	53	–	2,99	–	6,2	4,89
1 *c*...	Propyle	$59\text{-}60/_{13}$	$59/_{13}$ (5)	40	–	2,95	–	6,4	4,75
1 *d*...	Isopropyle	$45\text{-}46/_{13}$	–	56	–	–	3,37	6,3 (***)	–
1 *e*...	Butyle	$76\text{-}77/_{13}$	–	40	–	2,95	–	6,2	4,85
1 *f* (*)	Cyclopropyle	$71\text{-}72/_{17}$	–	42	–	–	~2,7	6,2	–
1 *g*...	Cyclopentyle	$55\text{-}56/_{0,3}$	–	38	–	–	~3,5	6,3	4,95
1 *h*...	Cyclohexyle	$67\text{-}69/_{0,3}$	–	25		–	~2,95	6,3	–

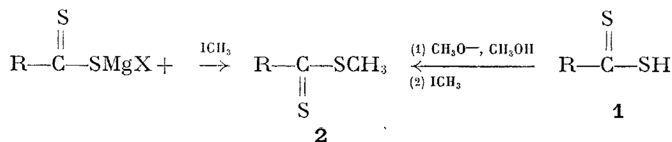
(*) Le bromure de cyclopropylmagnésium a été préparé directement dans le THF [*cf.* (16)].

(**) L'acide thiolpropionique a été obtenu avec un rendement de 30 % en condensant dans les conditions expérimentales décrites ci-dessus l'oxysulfure de carbone sur le bromure d'éthylmagnésium (RMN : $\delta_{CH_2} = 2,67.10^{-6}$).

(***) La position du signal du proton acide varie linéairement avec la concentration. Pour **1** *d*, δ varie de $6,4.10^{-6}$ pour le liquide pur à $6,02.10^{-6}$ pour une solution diluée. La variation $\Delta\delta = 0,38.10^{-6}$ est comparable à celle observée pour l'éthanethiol (17) et on peut l'attribuer comme pour ce dernier à la coexistence des formes monomères et dimères en solution (15).

Ils sont caractérisés par leurs résultats analytiques et leurs propriétés spectrales (infrarouge, RMN) qui feront l'objet d'une Note ultérieure (15). Nous indiquons dans le tableau I les déplacements chimiques en RMN (solution à environ 50 % en volume dans CCl_4) de l'hydrogène acide et de ceux portés par le carbone en α du groupement dithiocarboxylique; nous indiquons également la position de l'hydrogène acide du thiolacide correspondant, déterminé directement sur le spectre du composé distillé dont ce dernier constitue la seule impureté détectée par CPV.

DITHIOESTERS ALIPHATIQUES. — L'alkylation du dithiocarboxylate magnésien mixte conduit directement au dithioester **2** [(1), (2), (18)] :



Nous avons ainsi préparé quelques dithioesters méthyliques, isolés avec des rendements supérieurs à ceux des dithioacides eux-mêmes (tableau II). Ces mêmes dithioesters sont obtenus avec d'excellents rendements par rapport aux dithioacides en méthylant ces derniers dans l'alcool méthylique en présence de méthylate de sodium.

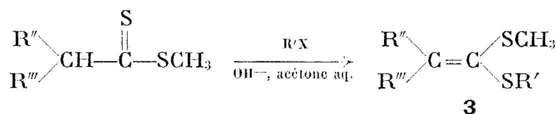
TABLEAU II

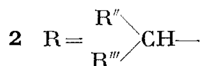
	2 *a*	**2** *b* (**)	**2** *d*	**2** *h*	**2** *i* (*)
R..........	Méthyle	Éthyle	Isopropyle	Cyclohexyle	Phényle
É (°C/mm Hg)......	$40/_{30}$	$57\text{-}58/_{17}$	$75/_{35}$	$54\text{-}55/_{0,05}$	$149\text{-}150/_{17}$
Rdt %............	52	71	42	37	69
RMN (CCl_4) : δ_{CH_3S} (exprimé en 10^{-6}).	2,59	2,59	2,59	2,57	2,55

(*) Préparé à titre de comparaison.

(**) Un dérivé benzylé **2′** *b* de **1** *b* a été obtenu, avec un rendement de 32 % en benzylant par le chlorure de benzyle ($É_{0,04}$ 93-94°; en RMN : $\delta_{\underline{CH_2}-Ar} = 4,36.10^{-6}$, $\delta_{\underline{CH_2}-CH_3} = 2,89.10^{-6}$).

BIS-(ALKYLTHIO-1) ALCÈNES-1. — Les dithioesters substitués en α par un groupement électroattractif $X{-}CH_2{-}\overset{\overset{\displaystyle S}{\|}}{C}{-}SR$ (X = CN, —COOR, CO—R, ...) sont aisément dialkylés [([19]), ([20])]; cette propriété ne semble pas avoir été signalée pour les dithioesters aliphatiques « simples » **2**. Nous avons observé que ceux-ci en solution dans l'acétone aqueuse (1 volume d'eau-2 volumes d'acétone), en présence d'un équivalent de soude ou de potasse pouvaient être également dialkylés.





La même dialkylation peut être obtenue directement à partir du dithioacide **2** en milieu alcoolique avec deux équivalents de méthylate de sodium.

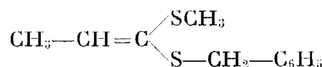
Nous avons préparé deux bis-(méthylthio)-alcènes : **3** *b* et **3** *d*.

3 *b* ($R' = CH_3$, $R'' = CH_3$, $R''' = H$); Rdt 75 %; RMN (CCl_4) : $\delta_{CH_3S} = 2{,}19.10^{-6}$ (s), $\delta_{R''} = 1{,}85.10^{-6}$ (d), $\delta_{R'''} = 5{,}96.10^{-6}$ (q); J = 6,5 Hz.

Le composé **3** *b* a été également préparé par action du diazoéthane sur le trithiocarbonate de diméthyle suivi de décomposition thermique du thiiranne initialement formé (Rdt 95 %).

3 *d* ($R' = R'' = R''' = CH_3$); Rdt 68 %; RMN (CCl_4) : $\delta_{CH_3S} = 2{,}20.10^{-6}$ (s), $\delta_{R'', R'''} = 2{,}02.10^{-6}$ (s).

Le composé **3** *d* est obtenu directement à partir du dithioacide **1** *d* avec un rendement de 60 %. La benzylation de **2** *b* conduit avec un rendement de 80 % à un mélange des isomères géométriques **3′** *b* et **3″** *b* du benzylthio-1 méthylthio-1 propène-1 :



dans des proportions respectives de 40 et 60 %. Leurs stéréochimies respectives n'ont pas été déterminées.

RMN : **3'** *b* : $\delta_{\underline{CH_3}-CH} = 1{,}78.10^{-6}$ (d), $\delta_{\underline{CH}} = 5{,}95.10^{-6}$ (q), J = 7 Hz;
$\delta_{\underline{CH_3}-S} = 2{,}22.10^{-6}$ (s), $\delta_{\underline{CH_2}-S} = 3{,}87.10^{-6}$ (s),
$\delta_{C_6H_5} = 7{,}17.10^{-6}$ ($\sim$ s).

3'' *b* : $\delta_{\underline{CH_3}-CH} = 1{,}61.10^{-6}$ (d), $\delta_{\underline{CH}} = 6{,}01.10^{-6}$ (q), J = 6,5 Hz;
$\delta_{\underline{CH_3}-S} = 2{,}21.10^{-6}$ (s), $\delta_{\underline{CH_2}-S} = 3{,}87.10^{-6}$ (s),
$\delta_{C_6H_5} = 7{,}17.10^{-6}$ ($\sim$ s).

Des échantillons analytiques de ces composés ont été obtenus par CPV (colonne de silicone SE 30).

(*) Séance du 31 janvier 1972.

(1) J. Houben et L. Kesselkaul, *Chem. Ber.*, 35, 1902, p. 3695.
(2) J. Houben, *Chem. Ber.*, 39, 1906, p. 3219.
(3) J. Houben et H. Doescher, *Chem. Ber.*, 39, 1906, p. 3503.
(4) J. Houben et H. Pohl, *Chem. Ber.*, 40, 1907, p. 1303.
(5) J. Houben et H. Pohl, *Chem. Ber.*, 40, 1907, p. 1725.
(6) R. W. Bost et O. L. Shealy, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 24.
(7) H. Staudinger et J. Siegwart, *Helv. Chim. Acta*, 3, 1920, p. 824.
(8) L. I. Smith et J. Nichols, *J. Org. Chem.*, 6, 1941, p. 489.
(9) K. Anders, *Acta Chem. Scand.*, 4, 1950, p. 1347.
(10) K. Weigert, *Chem. Ber.*, 36, 1903, p. 1007.
(11) H. Wuyts, L. Berman et A. Lacourt, *Bull. Soc. chim. belg.*, 40, 1931, p. 665.
(12) H. Wuyts et K. Koeck, *Bull. Soc. chim. belg.*, 41, 1932, p. 196.
(13) G. Alliger et G. E. P. Smith, *J. Org. Chem.*, 14, 1949, p. 962.
(14) H. A. Dugger III, *Dissert. Abst.*, 23, 1963, p. 3119.
(15) J. M. Beiner, C. Andrieu et A. Thuillier (à paraître).
(16) M. S. Aronoff, *Dissert. Abst.*, 1965, p. 7029.
(17) S. Forsen, *Acta Chem. Scand.*, 13, 1959, p. 1472.
(18) J. Houben et K. M. L. Schultze, *Chem. Ber.*, 43, 1910, p. 2481.
(19) K. A. Jensen et L. Henriksen, *Acta Chem. Scand.*, 22, 1968, p. 1107.
(20) A. Thuillier et J. Vialle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1398; 1963, p. 2182, 2187 et 2194.

Département de Chimie,
Université de Caen,
esplanade de la Paix,
14-Caen,
Calvados.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Calcul empirique des déplacements chimiques dans le tétrachlorure de carbone en série dioxannique. Effets des groupements méthylés sur les méthyles du cycle* Note (*) de MM. **Pierre Maroni**, **Louis Cazaux**, **Jean-Pierre Gorrichon**, **Pierre Tisnes** et **Jean-Gérard Wolf**, présentée par M. Georges Champetier.

Un calcul empirique a permis de déterminer les variations des constantes d'écran de méthyles situés sur un cycle dioxannique, dues à d'autres substituants méthylés. Les résultats sont en général analogues à ceux obtenus dans le cas du proton. Les valeurs des déplacements chimiques calculées et expérimentales sont en bon accord à l'exception de quelques cas que l'on peut expliquer par une déformation de chaise.

Dans le premier article de cette série [1] nous avons déterminé les déplacements chimiques des protons du cycle au moyen d'incréments déterminés à l'aide des spectres de dioxannes-1.3 porteurs de groupes méthyle dans les différentes positions et orientations. Nous avons appliqué un mode de calcul empirique analogue aux déplacements chimiques des groupes méthyles.

Détermination des valeurs de référence. — Il est nécessaire d'utiliser des dioxannes dont la conformation chaise est bien connue. Dans les cas où l'énergie conformationnelle du substituant est suffisamment grande pour qu'il existe un seul conformère de dioxanne-1.3 monométhylé, il a été facile de déterminer les déplacements chimiques de référence suivants ($D = \delta . 10^6$), les numéros entre parenthèses désignant les composés ayant servi à les obtenir : $D_{2e} = 1{,}18$ (2_B), $D_{4e} = 1{,}17$ (3_B). Dans les autres cas (tableau I) il a fallu faire appel à des dérivés polysubstitués, soit en forme chaise, soit en équilibre entre deux formes chaises équivalentes : (D_{5e}, D_{5a}, D_{2a}, D_{4a}). Pour les valeurs des méthyles axiaux en 2 et 4 (ou 6), il a été impossible de s'affranchir de l'effet du méthyle géminé :

$$D_{5e} = 0{,}66 \quad (9_B), \qquad D_{5a} = 1{,}24 \quad (10_A, 23_A); \qquad D_{2a} = 1{,}34 \quad (12_B, 30_B);$$
$$D_{4a} = 1{,}23 \quad (6, 14_B, 16_B, 32_B).$$

Calcul du déplacement chimique a l'aide d'incréments. — Ceux-ci sont supposés additifs. Pour les déterminer, nous avons choisi dans chaque cas les dioxannes les moins substitués, et en les comparant deux à deux nous avons dégagé l'influence d'un méthyle donné sur le déplacement chimique de la plupart des CH_3 dans les autres positions (tableau II, le signe + correspondant à un blindage). Nous négligeons tous les effets inférieurs ou égaux à $0{,}03 . 10^{-6}$ qui correspondent à la limite de l'erreur.

TABLEAU I

R	N°...	Références										
		2 B	3 B	6	9 B	10 A	12 B	14 B	16 B	23 A	30 B	32 B
1		Me	–	–	Me	–	Me	Me	–	–	Me	Me
2		–	–	–	–	–	Me	–	–	–	Me	–
3		–	Me	Me	–	Me	Me	Me	Me	Me	Me	Me
4		–	–	Me	–	–	–	Me	Me	–	–	Me
5		–	–	–	Me	Me	–	–	–	–	–	–
6		–	–	–	–	–	–	–	–	Me	–	–
7		–	–	–	–	–	–	–	Me	Me	Me	Me
8		–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Litt.		(5)	(5)	(10)	(10)	(10)	(6)	(10)	(10)	(7)	(8)	(6)

R	N°...	28	29 A	33 B	42 B	44 B	51 A	51 B	53 B
1		–	–	Me	Me	Me	Me	Me	Me
2		–	–	–	–	–	–	–	–
3		Me	Me	Me	Me	Me	Me	Me	Me
4		Me	Me	–	–	Me	Me	Me	Me
5		–	–	Me	Me	–	–	Me	Me
6		–	Me	Me	Me	–	Me	–	Me
7		Me	Me	–	Me	Me	Me	Me	Me
8		Me	–	–	–	Me	Me	Me	–
Litt.		(6)	(9)	(6)	(8)	(6)	(6)	(6)	(6)

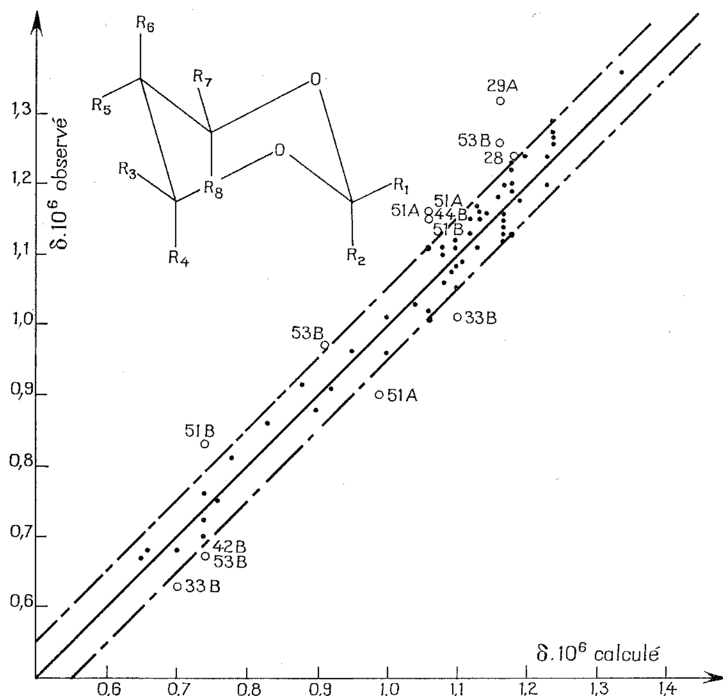
TABLEAU II

Effet des substituants ($\Delta\sigma = -\Delta\delta . 10^6$).

Me.....	2 *e*	5 *e*	4 *e*	6 *e*	2 *a*	5 *a*	4 *a*	6 *a*
D......	1,18	0,66	1,17	1,17	1,34	1,24	1,23	1,23
2 *e*.....	–	+0,02	+0,03	—0,03	–	+0,05	+0,01	+0,01
5 *e*.....	—0,01	–	—0,03	—0,03	0	+0,03	+0,07	+0,07
4 *e*.....	—0,01	—0,04	–	0	—0,01	+0,17	–	+0,02
6 *e*.....	—0,01	—0,04	+0,01	–	—0,01	+0,17	+0,02	–
2 *a*.....	—0,06	0	+0,06	+0,06	–	+0,05	–	–
5 *a*.....	—0,02	—0,02	+0,07	+0,07	0	–	–	–
4 *a*.....	+0,06	+0,02	—0,03	+0,04	–	—0,08	–	–
6 *a*.....	+0,06	+0,02	+0,04	—0,03	–	—0,08	–	–

La relation d'additivité $\delta_{\text{calc}} . 10^6 = D - \sum \Delta\sigma$ a bien entendu été appliquée aux groupes méthyle n'ayant pas été utilisés pour déterminer les valeurs de référence et les incréments (*voir* graphe).

DISCUSSION. — 1° *Interprétation de l'influence des méthyles.* — Ceux-ci peuvent occuper plusieurs positions relatives : en β (4-5), γ (4-6) (2-4 ou 6) et δ (2-5).



a. Effets β :

Me/Me	*e/a*	*a/e*	*e/e*	*a/a*
5/4..........	+0,07	+0,07	∼0	–
4/5..........	+0,17	∼0	—0,04	—0,08

Pour les positions 5/4 ils sont environ 5 fois plus petits que ceux relatifs aux protons alors que les effets inverses 4/5 sont environ 2 fois plus faibles. Mais dans les deux cas, la décroissance des $\Delta\sigma$ déjà observée pour les protons, suivant les orientations relatives des substituants, se retrouve pour les méthyles. Cependant les valeurs des incréments $5\,e/4\,a = +\,0{,}07$ et $4\,a/5\,e \sim 0$ sont particulièrement faibles. Or, dans les composés présentant ce phénomène, le groupe Me_{4a} est en forte interaction [(2), (3)] avec les protons H_6 et H_2 syn-axiaux. Comme nous l'avons fait précédemment, on peut sans doute rendre compte de ces déplacements par une variation de la géométrie de la molécule.

b. Effets γ. — L'analogie avec le proton se poursuit ici aussi. On peut les classer en deux séries et on retrouve des analogies avec les influences constatées sur les protons.

— Positions relatives axiale/équatoriale :

$$4\,a/2\,e = +\,0{,}06, \qquad 4\,a/6\,e = +\,0{,}04, \qquad 2\,a/4\,e = +\,0{,}06.$$

Ces valeurs sont légèrement plus fortes que celle relevée pour le cyclohexane (+0,03) ([4]). Elles paraissent peu sensibles à l'effet des orbitales des atomes d'oxygène, les résultats étant comparables quelles que soient les situations respectives O/CH_3.

— Positions relatives équatoriale/axiale et équatoriale/équatoriale : Les déplacements sont pratiquement nuls comme ceux des hydrogènes correspondants.

c. *Effet* δ. — Il est très peu marqué. Cependant la valeur +0,05, résultant de l'influence 2 *a*/5 *a*, bien qu'inférieure à celle observée pour le proton, nous paraît comme dans ce cas, susceptible d'être expliquée par une modification de l'effet des orbitales des oxygènes.

2° *Écarts à l'additivité*. — Nous obtenons une bonne corrélation pour 70 points ($\delta_{calc} = \delta_{obs} \pm 0,05$). Dans 14 cas seulement correspondant à huit dioxannes, parmi les plus substitués, les valeurs s'écartent de la droite de plus de $0,05.10^{-6}$. Elles correspondent à des molécules dont la conformation chaise déformée a déjà été postulée [([8]), ([11]), ([12])].

(*) Séance du 17 janvier 1972.

([1]) P. Maroni, L. Cazaux, J. P. Gorrichon, P. Tisnes et J. G. Wolf, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 528.

([2]) E. L. Eliel et Sr. M. C. Knoeber, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 3444.

([3]) K. Pihlaja et S. Luoma, *Acta Chem. Scand.*, 22, 1968, p. 2401.

([4]) H. Booth, *Progress in NMR Spectroscopy*, Pergamon Press, Oxford, 5, 1969, p. 231-381.

([5]) J. Delmau, J. C. Duplan et M. Davidson, *Tetrahedron*, 23, 1967, p. 4371.

([6]) K. Pihlaja et P. Ayras, *Acta. Chem. Scand.*, 24, 1970, p. 531.

([7]) P. Maroni, P. Tisnes et J. P. Gorrichon, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1817.

([8]) P. Maroni et J. P. Gorrichon, *Bull. Soc. chim. Fr.*, (sous presse).

([9]) P. Maroni, J.-F. Maffrand et J. P. Gorrichon, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 740.

([10]) Résultats personnels non publiés.

([11]) K. Pihlaja, *Suomen Kemistilehti*, B, 42, 1969, p. 74.

([12]) G. M. Kellie et F. G. Riddell, *J. Chem. Soc.*, (B), 1971, p. 1030.

Laboratoire de Synthèse
et Physicochimie organique,
U. E. R. de Chimie organique,
118, *route de Narbonne,*
31-*Toulouse,*
Haute-Garonne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches dans la série de l'acide* 2 *H-chromène carboxylique*-3. *Détermination de la position réactive du perchlorate de méthoxycarbonyl*-3 *benzopyrylium.* Note (*) de MM. **Daniel Anker, Jean Andrieux, Maurice Baran-Marszak** et **Darius Molho**, présentée par M. Henri Normant.

Le perchlorate de méthoxycarbonyl-3 benzopyrylium a été préparé. Il réagit sur le méthanol pour conduire au méthoxycarbonyl-3 méthoxy-4 4 *H*-chromène. Ce dernier composé a été également obtenu à partir du dérivé dibromé du méthoxycarbonyl-3 2 *H*-chromène par action du méthanol, puis d'une base.

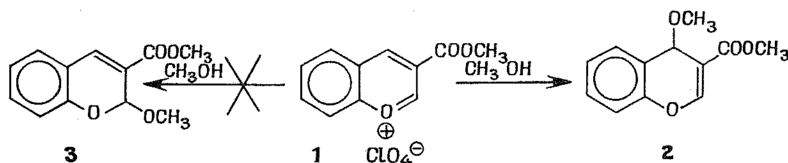
Cette dernière synthèse permet de localiser la position réactive du sel de benzopyrylium.

Les sels de benzopyrylium réagissent en position 2 ou 4 avec les agents nucléophiles. La position réactive dépend étroitement des substituants portés par le noyau hétérocyclique.

Pour les sels de flavylium, par exemple, on a observé qu'une fonction éther en 3 désactivait la position 4 au bénéfice de la position 2 ([1]). Cette modification semble due à l'effet mésomère donneur de l'oxygène de l'étheroxyde qui affaiblit la charge positive partielle sur le carbone de la position 4.

Des travaux récents ([2]) semblent indiquer que le cation benzopyrylium lui-même réagit en position 2 avec les agents nucléophiles. On peut donc s'attendre, si l'on dispose d'une fonction carbonylée substituée sur la position 3 (ester par exemple), à un effet inverse de celui observé avec une fonction éther, le caractère attracteur du carbonyle devant favoriser la réactivité en 4.

C'est ce que nous avons pu vérifier avec le perchlorate de **1** par un simple traitement à froid par du méthanol.



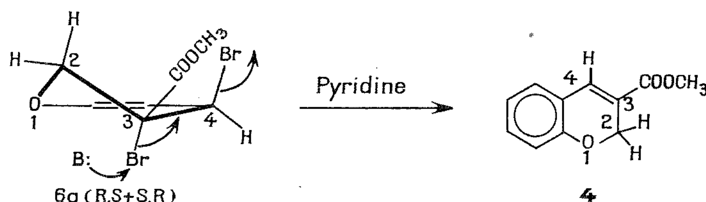
Le sel de benzopyrylium **1** a été préparé par deux méthodes. La première consiste à oxyder le 2 *H*-chromène correspondant **4** par le perchlorate de triphénylméthyle (ébullition dans l'acide acétique) suivant un procédé déjà décrit dans d'autres cas ([3]); la deuxième comporte deux temps. On traite le même chromène **4** par le N-bromosuccinimide (NBS) en chauffant dans le tétrachlorure de carbone et on isole non pas un dérivé bromé en 2 mais un 4 *H*-chromène substitué en 4 par un groupe succinimido **5** (en

accord avec le spectre de RMN); l'intermédiaire est vraisemblablement un bromure de pyrylium. Ce résultat est comparable à ce qui a été observé avec le cycloheptatriène ([4]). Ce dérivé **5** est ensuite traité par le mélange anhydre d'acide acétique dans l'acide perchlorique à l'ébullition et conduit au perchlorate **1**.

Afin de prouver la position du groupement méthoxyle, le dérivé **2** a été synthétisé de façon univoque à partir du même chromène **4**. L'ensemble de ces synthèses est résumé dans la figure 4.

Le méthoxycarbonyl-3 2 *H*-chromène **4** est traité par un équivalent de brome dans le tétrachlorure de carbone à —10° et conduit au dérivé dibromé **6**.

Un essai de débromhydratation par le méthylate de sodium ou la pyridine ne conduit pas au bromo-4 2 *H*-chromène mais régénère, par élimination d'une molécule de brome, l'ester **4** de départ. Ceci confirme la configuration **6** *a* du dérivé dibromé :



Le composé **6** subit ensuite une méthanolyse (ébullition dans le méthanol) et conduit à **7** après cristallisation dans le méthanol ou l'hexane. La méthanolyse a lieu au niveau du carbone benzylique, ce qui est confirmé par l'élimination d'acide bromhydrique à partir de **7**. Cette méthanolyse du brome en position benzylique est d'ailleurs en accord avec les travaux antérieurs ([5]).

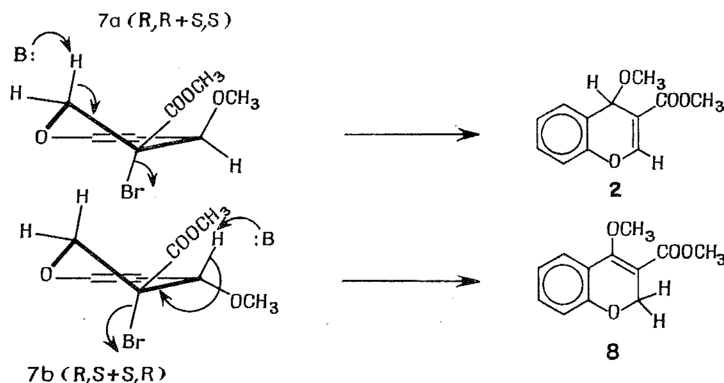
Ce même chromanne **7** peut être obtenu par traitement direct de **4** par le NBS à l'ébullition dans le méthanol, ceci avait déjà été remarqué en série éthylénique simple ([6]). Cette bromométhoxylation directe confirme bien la place du méthoxyle de **7** en position 4.

Bien que les atomes de brome soient en configuration *trans* dans le dérivé dibromé **6**, il est néanmoins possible de supposer un changement de configuration lors de la solvolyse, changement qui donnerait **7** *b* au lieu de **7** *a* et pourrait conduire à **8** ou à **2** par débromhydratation.

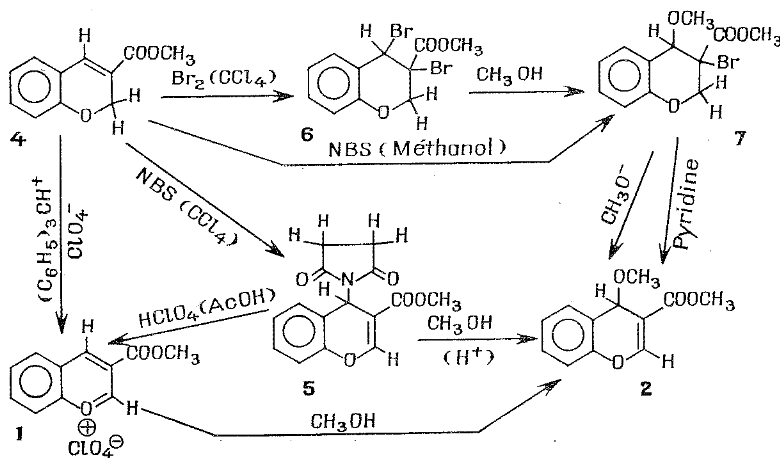
Or, Gabert et Normant ([7]) ont montré que le bromo-3 chromanne se débromhydratait en mettant en jeu l'un des protons benzyliques en 4 et non l'un de ceux de la position 2 puisqu'ils obtiennent le 2 *H*-chromène.

On est ainsi amené à penser que **7** *b* devrait conduire à **8** plutôt qu'à **2**.

Mais la structure **8** n'est compatible ni avec le spectre RMN du dérivé obtenu ni avec le résultat qu'on peut attendre de la méthanolyse acide du succinimidochromène **5**. Ceci rend probable la configuration **7** *a* et confirme que la solvolyse résulte d'une substitution de type SN_1.



Bien que moins aisée qu'une débromhydratation qui mettrait en jeu un proton benzylique, la seule *trans* élimination possible d'acide bromhydrique à partir de **7** *a*, est celle qui conduit à **2**. C'est ainsi que le méthoxy-4 4 *H*-chromène **2** est isolé après traitement de **7** par une solution méthanolique bouillante de méthylate de sodium ou par chauffage à l'ébullition dans la pyridine pendant 2 h. Notons que ce même dérivé **2** est également obtenu par méthanolyse acide du succinimidochromène **5**.



Les structures des différentes substances nouvelles décrites dans cette Note ont été confirmées par les méthodes spectrales (infrarouge, RMN, masse).

CARACTÉRISTIQUES DES NOUVELLES SUBSTANCES DÉCRITES. — Les spectres de RMN ont été enregistrés sur un appareil « Varian A 60 » dans le deutériochloroforme, TMS en référence interne. Les valeurs données pour les spectres RMN sont les déplacements chimiques δ en parties par million.

*Méthoxycarbonyl-*3 2 *H-chromène,* **4** ($C_{11}H_{10}O_3$) : $É_{0,4}$ 100-101°; F 56-57° [8] (hexane); RMN : CH_2 doublet à 5,02 (J = 1 Hz); H (en 4) multiplet mal résolu à 7,45.

*Dibromo-*3.4 *méthoxycarbonyl-*3 *chromanne,* **6** ($C_{11}H_{10}Br_2O_3$) : F 82-84° (hexane); RMN : CH_2 (deux H distincts H_a et H_b), H_a doublet à 5,02 (J_{ab} = 13 Hz); H_b quadruplet à 4,62 (J_{ba} = 13 Hz, J_{bc} = 2 Hz); H_c (en 4) doublet à 5,80 (J_{cb} = 2 Hz); OCH_3 (ester), singulet à 3,95; infrarouge (KBr) : $\nu_{C=O}$ = 1740 cm^{-1}. Masse : $(M/e)^+$ = 348, 350 et 352.

*Perchlorate de méthoxycarbonyl-*3 *benzopyrylium,* **1** ($C_{11}H_9ClO_7$) : F 167-168° (acide acétique), rouge vif; infrarouge (KBr) : $\nu_{C=O}$ 1710 cm^{-1}.

*Bromo-*3 *méthoxycarbonyl-*3 *méthoxy-*4 *chromanne,* **7** ($C_{12}H_{13}BrO_4$) : F 82° (méthanol ou hexane); RMN : OCH_3 (ester) singulet à 3,92; OCH_3 (en 4) singulet à 3,45; CH_2 (en 2) et H (en 4) massif étroit vers 4,69; infrarouge (KBr) : $\nu_{C=O}$ 1735 cm^{-1}. Masse : $(M/e)^+$ = 300 et 302.

*Méthoxycarbonyl-*3 *méthoxy-*4 4 *H-chromène,* **2** ($C_{12}H_{12}O_4$) : $É_{0,5}$ 119-121° (huile épaisse jaune pâle); RMN : H (en 2) singulet à 7.77; H (en 4) singulet à 6,01; OCH_3 (ester) singulet à 3,87; OCH_3 (en 4) singulet à 3,57; infrarouge (KBr) : $\nu_{C=O}$ 1720 cm^{-1}.

*Méthoxycarbonyl-*3 *succinimido-*4 4 *H-chromène,* **5** ($C_{15}H_{13}O_5N$) : F 170° (toluène); RMN : deux CH_2 (succinimido) singulet à 2,70; OCH_3 (ester) singulet à 3,98; H (en 4) singulet à 8,08; infrarouge (KBr) : $\nu_{C=O}$ 1720 (forte) et 1780 (faible) cm^{-1}.

(*) Séance du 17 janvier 1972.

(1) P. KARRER et W. FATZER, *Helv. Chem. Acta*, 25, 1942, p. 1138.
(2) I. DEGANI et R. FOCHI, *Annali di Chimica* (Roma), 58, 1968, p. 251.
(3) W. J. BOWYER, J. N. CHATTERJEA, S. P. DHOUBHADEL, B. O. HANDFORD et W. B. WHALLEY, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 4212.
(4) H. L. DRYDEN Jr et B. E. BURGERT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 5633.
(5) R. LIVINGSTONE, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 76.
(6) A. IOVCHEV, *Bulgar. Akad. Nauk.*, 2, 1965, p. 67.
(7) A. GABERT et H. NORMANT, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1407.
(8) H. V. TAYLOR et M. L. TOMLINSON, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 2724.

Laboratoire de Chimie appliquée
aux Corps organisés,
Muséum national d'Histoire naturelle,
63, *rue de Buffon,*
75-*Paris,* 5e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de réactifs nucléophiles sur des dérivés halogénés benchrotréniques. Dédoublement de nouveaux acides benchrotréniques.* Note (*) de MM. **Gérard Jaouen**, **Laurent Tchissambou** et **René Dabard**, présentée par M. Henri Normant.

La substitution nucléophile de quelques acides ou esters méthyliques fluorés du benchrotrène est examinée, les limites en sont précisées ainsi que certaines possibilités d'application à la synthèse de nouveaux composés. De nouveaux acides benchrotréniques ont également été dédoublés.

Dans une publication précédente ([1]), nous avons décrit sur quelques exemples, la possibilité d'utiliser des dérivés fluorobenchrotréniques chiraux comme intermédiaires pour déterminer les configurations absolues dans cette série. Toutefois, les limites d'application de cette méthode et son intérêt synthétique n'avaient pas été précisés. Afin de rendre compte de ces différents points, nous avons été amenés à préparer et à étudier un certain nombre de précurseurs benchrotréniques halogénés.

Synthèse des complexes halogénés. — Les composés figurant dans le tableau I ont été obtenus selon le schéma classique ([2]) : action du chrome hexacarbonyle sur le substrat aromatique correspondant, dans un mélange éther dibutylique-heptane.

Tableau I

Composé BCT	Formule	F (°C)	Rdt (%)
1 NH_2, 2-F	$C_9H_6CrFNO_3$	138	42
1 NH_2, 4-F	$C_9H_6CrFNO_3$	102	45
1 NH_2, 2-Cl	$C_9H_6ClCrNO_3$	118	50
1 NH_2, 3-Cl	$C_9H_6ClCrNO_3$	145	65
1 NH_2, 4-Cl	$C_9H_6ClCrNO_3$	116	52
1 CH_3, 2-F	$C_{10}H_7CrFO_3$	72	40
1 CH_3, 3-F	$C_{10}H_7CrFO_3$	63	30
1 CH_3, 4-F	$C_{10}H_7CrFO_3$	59	45
1 CO_2CH_3, 2-F	$C_{11}H_7CrFO_5$	86	25 ([1])
1 CO_2CH_3, 3-F	$C_{11}H_7CrFO_5$	58	20 ([1])
1 CO_2CH_3, 4-F	$C_{11}H_7CrFO_5$	104	16

Les dérivés porteurs d'un second substituant accepteur sont nettement les moins stables; ils se décomposent rapidement en solution à l'air et à la lumière. Il est cependant possible de les conserver à l'état cristallisé.

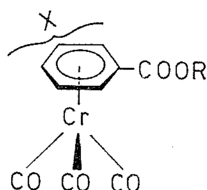
Substitutions nucléophiles. — On constate tout d'abord que la présence d'un second substituant sur le cycle peut faciliter ([3]) ou inhiber la substitution nucléophile par rapport au fluoro benchrotrène. C'est

ainsi que l'apport électronique de groupements tels que $-CH_3$ ou $-NH_2$ suffit à rendre le complexe inactif aux réactifs nucléophiles. Ce résultat est à rapprocher d'une inertie analogue provoquée par remplacement d'un carbonyle par des phosphines [4]. Par contre, les esters fluorés sont particulièrement sensibles à ces attaques. Les études ont donc été réalisées sur ces composés.

Nous avons tout d'abord tenté de préciser si la substitution nucléophile s'effectuait toujours sur le carbone porteur de l'halogène. Dans ce but,

TABLEAU II

Caractéristiques des benchrotrénoates de méthyle et des acides benchrotrénoïques substitués



X	R = CH_3 Formule	R = CH_3 F (°C)	R = CH_3 Rdt (%)	R = H Formule	R = H F (°C)
o-SCH_3	$C_{12}H_{10}CrO_5S$	105	23	$C_{11}H_8CrO_5S$	176 (déc.)
o-OC_2H_5	$C_{13}H_{12}CrO_6$	82	72	$C_{12}H_{10}CrO_6$	136
o-OC_3H_7	$C_{14}H_{14}CrO_6$	66	70	$C_{13}H_{12}CrO_6$	131
o-N $(CH_3)_2$	–	–	–	$C_{12}H_{11}CrO_5$	146 (déc.)
m-OC_2H_5	$C_{13}H_{12}CrO_6$	75	78	$C_{12}H_{10}CrO_6$	151 (déc.)
m-OC_3H_7	$C_{14}H_{14}CrO_6$	48	75	–	–
m-N $(CH_3)_2$	$C_{12}H_{11}CrNO_5$	115	75	$C_{12}H_{11}CrNO_5$	240 (déc.)
p-F	$C_{11}H_7CrFO_5$	104	18	$C_{10}H_5CrFO_5$	190 (déc.) [5]

nous avons préparé, par condensation directe, des molécules aromatiques modèles de structure parfaitement connue. Les produits ainsi synthétisés figurent dans le tableau ci-dessous. La saponification de ces esters dans la potasse méthanolique conduit quantitativement aux acides correspondants dont les caractéristiques figurent également au tableau II.

L'attaque de $(CH_3)_2NH$ ou de $NaSCH_3$ sur l'ester o-fluorobenchrotrénique donne toujours, avec des rendements respectifs de 96 et 18 % [6], des produits de structure analogue au précurseur fluoré sans trace d'isomère de position. Un résultat analogue est obtenu par action de $(CH_3)_2NH$ et $NaOC_2H_5$. On isole au départ des esters o- et m-fluorés, les esters o- et m-$NHCH_3$ ($C_{12}H_{11}CrNO_5$), F 115 et 117°C, Rdt 98 et 94 %. Remarquons que l'action de $NaOC_2H_5$ sur l'ester o-fluoré aboutit à une destruction complète du complexe. Toutefois, des résultats antérieurs, obtenus en

série optiquement active, montrent que la substitution nucléophile s'accompagne d'une racémisation. Dans l'état actuel de ce travail il est seulement possible de conclure à l'absence d'un mécanisme du type benzyne.

L'action des ions isopropylate et butylate sur les esters méthyliques fluorés présente une anomalie apparente en ce sens que, dans tous les cas étudiés, on obtient surtout des complexes méthoxylés. Ainsi, le fluoro-2 benchrotrénoate de méthyle chauffé en présence de $NaOCH(CH_3)_2$ dans l'alcool isopropylique conduit, après traitement convenable, au composé normalement attendu (Rdt 30 %) souillé d'une quantité importante de dérivé méthoxylé (Rdt 25 %). La même réaction effectuée avec $NaOC_4H_9$ révèle l'existence unique du méthoxy-2 benchrotrénoate de méthyle. La substitution du fluoro-3 benchrotrénoate de méthyle avec les deux agents nucléophiles précédents donne également avec un rendement de 20 % environ, le complexe méthoxylé.

La raison en a été trouvée, dans la saponification des esters méthyliques en milieu basique engendrant une réaction parasite concurrente. Remarquons qu'il n'y a jamais de composé méthoxylé lorsque l'ester de départ est autre que méthylique.

L'emploi du réactif nucléophile CN^- présente un intérêt particulier. En effet, il n'a pas été possible, à ce jour, de préparer des dérivés cyanés dans lesquels le groupement CN est directement greffé sur le cycle benchrotrénique. La raison invoquée est l'intense effet attracteur de ce radical ([2]). L'action du cyanure de potassium dissous dans un minimum d'eau, sur les esters ortho- et méta-fluorés en solution dans l'acétonitrile, conduit aux composés ortho- et méta-cyanés correspondants ($C_{12}H_7CrO_5N$), F 112°C (déc.) et F 67°C, avec de faibles rendements 6 à 7 %. On isole en outre 50 % environ de méthylbenchrotrène, F 82°C. Malgré la marche défectueuse de la réaction, il faut souligner l'intérêt synthétique de notre procédé; d'autant plus que celui-ci est certainement susceptible d'amélioration.

Dédoublement. — Quelques nouveaux acides benchrotréniques ont également été dédoublés par recristallisation de leurs sels avec une base active dans l'acétonitrile. Ils figurent dans le tableau III (les pouvoirs rotatoires ont été pris à partir de solutions chloroformiques aux concentrations C indiquées dans le tableau).

Tableau III

X	o-OC_2H_5	m-OC_2H_5	o-OC_3H_7	m-$N(CH_3)_2$
Agent de dédoublement.	Quinine	Cinchonine	Brucine	Quinine
$(\alpha)_D^{25}$..................	—161°	+148	+168°	—105°
C....................	1,03	1,00	1,01	0,98

Ces acides sont susceptibles de se prêter à l'établissement de leur configuration absolue en utilisant les complexes fluorés et en réalisant la substitution nucléophile convenable selon le procédé que nous avons déjà préconisé ([1]). Ceci fera l'objet d'un travail ultérieur.

Toutefois, à la lumière des résultats antérieurs [([1]), ([7])] et par étude des courbes de dichroïsme circulaire, on peut admettre que les configurations des acides précédents sont les suivantes :

TABLEAU IV

X	o-OC_2H_5	m-OC_2H_5	o-OC_3H_7	m-$N(CH_3)_2$
Configuration..........	1 R	1 R	1 S	1 S

(*) Séance du 24 janvier 1972.

([1]) G. JAOUEN et R. DABARD, *J. Organometal. Chem.*, 21, 1970, p. 43.

([2]) B. NICHOLLS et M. C. WHITING, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 551.

([3]) L. TCHISSAMBOU et G. JAOUEN (à paraître).

([4]) (*a*) R. IWATA et I. OGATA, *Nippon Kagaku Zasshi*, 90 (11), 1969, p. 1158; (*b*) I. OGATA, R. IWATA et Y. IKEDA, *Tokyo Kogyo Shikensko Hokoku*, 65 (3), 1970, p. 96-101.

([5]) Cet acide a été obtenu par saponification de son ester méthylique par la potasse dans le dioxanne.

([6]) Ce faible rendement provient probablement de la fragilité du complexe car on isole également du thiométhoxy-2 benzoate de méthyle, F 66°C.

([7]) R. DABARD et G. JAOUEN, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 3391.

Laboratoire de Chimie organique E,
Université de Rennes,
avenue du Général-Leclerc,
35-Rennes-Beaulieu,
Ille-et-Vilaine.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de l'addition d'organométalliques au pentène-2 yne-4 ol-1.* Note (*) de MM. **Bernard Mauzé**, **Gilles Courtois** et Mme **Léone Miginiac**, présentée par M. Henri Normant.

Le bromure d'allyl-magnésium, l'allyl-lithium et le *n*-butyl-lithium conduisent facilement au produit résultant d'une monoaddition sur la double liaison du pentène-2 yne-4 ol-1, tandis que le bromure d'allyl-zinc conduit, avec de bons rendements, principalement aux produits résultant d'une mono- et d'une bis-addition sur la triple liaison.

Il a été récemment montré que les organométalliques α-éthyléniques (M = Zn, Mg) et les organolithiens saturés étaient susceptibles de s'additionner aux liaisons insaturées des alcools α-éthyléniques [(1), (2), (3)] et β-éthyléniques [(1), (4)], des alcools α-acétyléniques [(5), (6)] et β-acétyléniques [(6), (7)] et des alcools α-alléniques et β-alléniques (8). Rappelons également que des additions analogues ont été signalées lors de l'action de magnésiens allyliques et lithiens saturés sur certaines amines α-éthyléniques (9), α-acétyléniques (9) et β-éthyléniques (10), mais que ce sont surtout les zinciques α-éthyléniques qui donnent lieu à la réaction d'addition aux amines insaturées : en effet, nous avons pu montrer que les zinciques allyliques s'additionnent facilement aux amines éthyléniques, acétyléniques et alléniques appartenant à divers types de structure [(1), (11) à (15)] et nous avons étudié les caractères généraux [(14), (15)] de ces additions (notamment l'influence de la structure, de la présence d'un atome d'hydrogène métallable, soit sur la chaîne carbonée, soit sur l'hétéroatome, et de la nature du solvant, etc.).

Poursuivant l'étude de telles réactions d'addition, nous nous sommes proposés d'étudier le comportement des organométalliques allyliques (M = Zn, Mg, Li) et des lithiens saturés vis-à-vis du pentène-2 yne-4 ol-1 (16) :



$$(\mathbf{1})\quad HC\equiv C-CH=CH-CH_2OH.$$

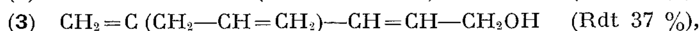
Après métallation, l'action d'une mole d'organométallique peut conduire, soit à l'addition 1,2 sur la double ou la triple liaison, soit à l'addition 1,4 sur le système conjugué. [Rappelons ici que l'action de $AlLiH_4$ sur cet alcool conduit à l'alcool β-allénique selon un mécanisme impliquant une addition 1,4 (17), (18), (19)]. Enfin l'addition d'une seconde et même d'une troisième mole d'organométallique est envisageable.

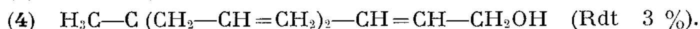
En pratique, les expériences rapportées ici ont été réalisées à partir de 0,4 mole d'organométallique et 0,1 mole de l'alcool **1**.

1. Action du bromure d'allyl-zinc sur le pentène-2 yne-4 ol-1. — Nous avons opéré selon diverses conditions expérimentales :

a. Le milieu réactionnel, après condensation, a été chauffé 23 h à reflux du tétrahydrofuranne (THF) ; on obtient un mélange de trois alcools **2**, **3**, **4**, à côté de résidus importants :


(**2**) $HC{\equiv}C{-}CH_2{-}CH\,(CH_2{-}CH{=}CH_2){-}CH_2OH$ (Rdt 16 %),


(**3**) $CH_2{=}C\,(CH_2{-}CH{=}CH_2){-}CH{=}CH{-}CH_2OH$ (Rdt 37 %),


(**4**) $H_3C{-}C\,(CH_2{-}CH{=}CH_2)_2{-}CH{=}CH{-}CH_2OH$ (Rdt 3 %).

b. Le milieu réactionnel a été chauffé seulement 1 h à reflux du THF après condensation, puis laissé en contact pendant 15 h à 20°C : on obtient encore les trois alcools **2**, **3**, **4** mais en quantités différentes :


(**2**) Rdt 10 %, (**3**) Rdt 50 %, (**4**) Rdt 9 %.

c. Le milieu réactionnel est maintenu 30 mn à 20°C après condensation. On obtient seulement les deux alcools **3** et **4** :


(**3**) Rdt 58 %, (**4**) Rdt 15 %.

d. La réaction est effectuée au sein d'un mélange THF/tétraméthyl-éthylènediamine (TMEDA), ce dernier solvant étant susceptible de solvater énergiquement les zinciques ([24]). Le milieu réactionnel est chauffé 1 h à reflux des solvants après condensation, puis il est maintenu 15 h à 20°C. On obtient seulement les deux alcools **3** et **4** :

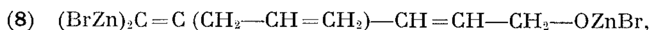

(**3**) Rdt 63 %, (**4**) Rdt 14 %.

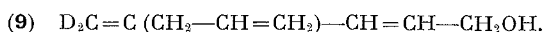
Ces résultats permettent de faire les remarques suivantes. — *a*. L'addition du bromure d'allyl-zinc à la triple liaison est beaucoup plus facile que l'addition à la double liaison, ce qui permet, dans certaines conditions, d'obtenir uniquement le produit d'addition à la triple liaison.

b. Le sens de l'addition à la double ou à la triple liaison est le même que celui observé généralement [([2]), ([5]), ([6]), ([12])].

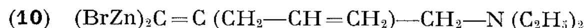
c. L'addition d'une deuxième mole de zincique peut avoir lieu, mais elle se produit uniquement sur la double liaison créée par la monoaddition sur la triple liaison. Enfin nous n'observons pas de produit résultant de l'addition de trois moles de zincique.

En ce qui concerne le mécanisme de la réaction, nous avons vérifié que l'alcool **3** prend naissance par l'intermédiaire du dérivé bis-organozincique **8**, puisque la deutérolyse des produits d'une réaction menée dans les conditions (*d*), suivie d'un traitement par une solution ammoniacale pour éliminer les sels de zinc, nous a conduits à l'alcool **9** avec un rendement de 63 %,


(**8**) $(BrZn)_2C{=}C\,(CH_2{-}CH{=}CH_2){-}CH{=}CH{-}CH_2{-}OZnBr$,


(**9**) $D_2C{=}C\,(CH_2{-}CH{=}CH_2){-}CH{=}CH{-}CH_2OH$.

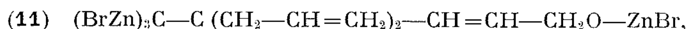
A cet effet, signalons [(14), (15)] qu'un intermédiaire **10**, analogue à **8** se forme lors de l'action du bromure d'allyl-zinc sur l'amine $HC{\equiv}C{-}CH_2{-}N\,(C_2H_5)_2$:

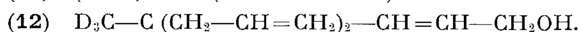


$$(\mathbf{10})\quad (BrZn)_2C{=}C\,(CH_2{-}CH{=}CH_2){-}CH_2{-}N\,(C_2H_5)_2$$

comme le montre la deutériolyse et la condensation avec l'aldéhyde benzoïque (obtention de $C_6H_5{-}CH{=}C{=}C\,(CH_2{-}CH{=}CH_2){-}CH_2{-}N\,(C_2H_5)_2$).

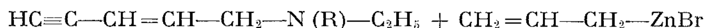
De même, nous avons vérifié que l'alcool **4** se forme, dans les conditions de (*d*), par l'intermédiaire d'un dérivé tri-organozincique **11** puisque lors de la deutérolyse, on obtient l'alcool **12** :

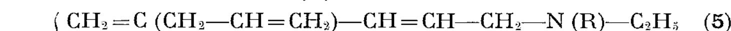




$$(\mathbf{11})\quad (BrZn)_3C{-}C\,(CH_2{-}CH{=}CH_2)_2{-}CH{=}CH{-}CH_2O{-}ZnBr,$$
$$(\mathbf{12})\quad D_3C{-}C\,(CH_2{-}CH{=}CH_2)_2{-}CH{=}CH{-}CH_2OH.$$

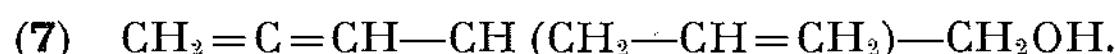
Remarquons enfin que le comportement du bromure d'allyl-zinc vis-à-vis de l'alcool **1** est tout à fait semblable à son comportement vis-à-vis des amines correspondantes ($R = H, C_2H_5$) [(14), (15)] :





$$HC{\equiv}C{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}N\,(R){-}C_2H_5 + CH_2{=}CH{-}CH_2{-}ZnBr$$
$$\rightarrow \begin{cases} CH_2{=}C\,(CH_2{-}CH{=}CH_2){-}CH{=}CH{-}CH_2{-}N\,(R){-}C_2H_5 & (\mathbf{5}) \\ CH_3{-}C\,(CH_2{-}CH{=}CH_2)_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}N\,(C_2H_5)_2 & (\mathbf{6}) \end{cases}$$

2. Action du bromure d'allyl-magnésium sur le pentène-2 yne-4 ol-1. — Après 23 h de chauffage à reflux de l'éther, on obtient un mélange d'alcools **2** (Rdt 34 %) et **7** (Rdt 16 %) :



$$(\mathbf{7})\quad CH_2{=}C{=}CH{-}CH\,(CH_2{-}CH{=}CH_2){-}CH_2OH.$$

L'obtention de l'alcool allénique **7** peut provenir, soit d'une addition 1,4 du magnésien sur l'alcool **1** métallé, rappelant l'action de $AlLiH_4$ sur ce même alcool, soit de la transposition au sein du milieu réactionnel de l'entité bis-organométallique correspondant à **2**.

3. Action de l'allyl-lithium sur le pentène-2 yne-4 ol-1. — Après 16 h de chauffage à reflux du THF et 5 h de contact à 20°C, on obtient uniquement l'alcool **2** (Rdt 50 %).

4. Action du butyl-lithium sur le pentène-2 yne-4 ol-1. — Une expérience effectuée au sein du pentane seul a conduit, après 23 h de chauffage à reflux du solvant, à l'alcool **13**, de type **2**,



$$(\mathbf{13})\quad HC{\equiv}C{-}CH_2{-}CH\,(C_4H_9){-}CH_2OH \quad (\text{Rdt } 10\ \%)$$

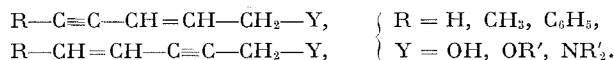
à côté de l'alcool **1** inaltéré.

Compte tenu du fait que la réaction d'addition des lithiens saturés aux alcools α-éthyléniques est favorisée par la présence de TMEDA [(2), (3)], nous avons effectué une autre expérience au sein d'un mélange pentane-TMEDA; mais la présence de TMEDA ne paraît pas apporter d'amélioration (Rdt 8 %).

Conclusion. — Nous observons donc une addition facile des organométalliques α-éthyléniques et des lithiens saturés au pentène-2 yne-4 ol-1,

mais tandis que le bromure d'allyl-magnésium, l'allyl-lithium et le butyl-lithium donnent l'addition à la double liaison, le bromure d'allyl-zinc montre une très nette tendance à s'additionner à la triple liaison. Dans tous les cas le sens de l'addition est celui observé respectivement pour les alcools α-éthyléniques et pour les alcools et amines acétyléniques vrais.

Nous poursuivons ce travail en étudiant l'action des organométalliques α-éthyléniques et des lithiens saturés sur les composés :



Outre l'étude de la stéréochimie et des mécanismes réactionnels, nous nous proposons également d'étudier la nature et les propriétés des intermédiaires réactionnels de type organométallique.

Enfin, signalons qu'une étude analogue sur la structure diénique R—CH=CH—CH=CH—CH_2—Y est en cours ([20]), mais il semble bien que l'addition des organométalliques à ce système soit nettement plus difficile que l'addition à l'alcool **1**.

Remarque. — La structure des composés est en accord avec leurs constantes physiques, analyse élémentaire, spectres infrarouge et de RMN.

(*) Séance du 31 janvier 1972.

(1) B. Mauzé, G. Courtois et L. Miginiac, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1225.
(2) H. Felkin et coll., *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 875; 1969, p. 707; 1970, p. 4587.
(3) J. K. Crandall et A. C. Clark, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 325.
(4) J. J. Eisch et G. R. Husk, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 4194.
(5) H. Gaudemar, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1669.
(6) H. G. Richey et F. W. von Rein, *J. Organometal. Chem.*, 20, 1969, p. 32; *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 3777 et 3781.
(7) J. J. Eisch, *J. Organometal. Chem.*, 20, 1969, p. 27.
(8) H. G. Richey et S. S. Szucs, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 3785.
(9) H. G. Richey et coll., *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 2183-2187.
(10) G. W. Klumpp et coll., *Chemical Communications*, 1971, p. 722.
(11) B. Mauzé et L. Miginiac, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 462.
(12) B. Mauzé, C. Nivert et L. Miginiac, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 698.
(13) C. Nivert et L. Miginiac, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1996.
(14) C. Nivert, *Thèse de Doctorat de Spécialité*, Poitiers, 8 juillet 1971.
(15) C. Nivert, B. Mauzé et L. Miginiac, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972 (à paraître).
(16) Pour la préparation, *voir* E. R. H. Jones, *J. Chem. Soc.*, 1947, p. 1584.
(17) E. B. Bates et E. R. H. Jones, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 1854.
(18) S. R. Landor et coll., *J. Chem. Soc.*, 1967, p. 189.
(19) M. Santelli et M. Bertrand, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 3905.
(20) J. Riguidel, *D. E. A. Chimie organique*, juin 1971.
(21) C. Agami, Mise au point, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1619.

Laboratoire de Synthèse organique,
Groupe de Recherches
de Chimie organique,
Université de Poitiers,
40, *avenue du Recteur-Pineau,*
86-*Poitiers,*
Vienne.

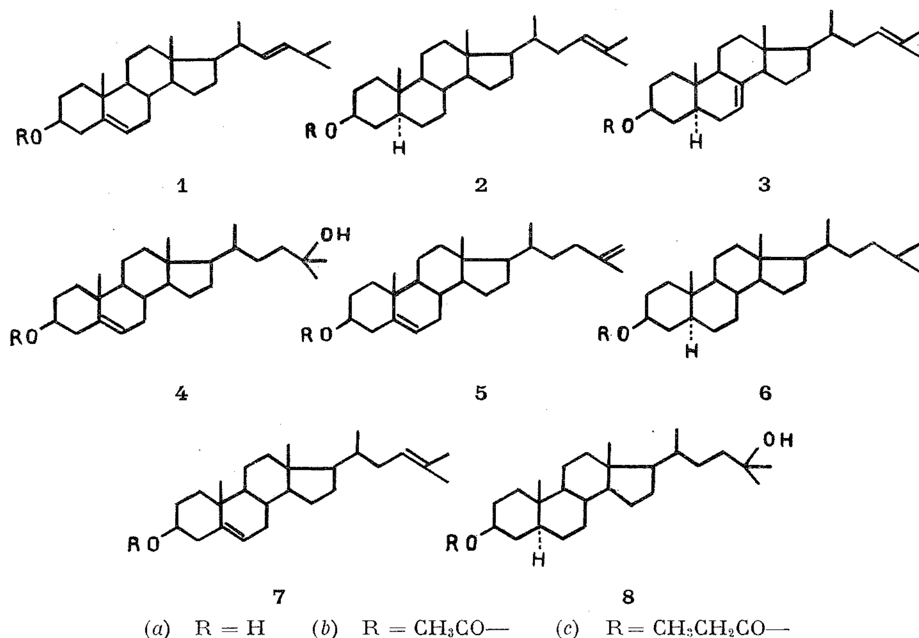
CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Synthèses de quelques stérols à 26 atomes de carbone* [1]. Note (*) de M. **Alain Métayer**, Mlle **Jacqueline Viala**, MM. **Antonio Alcaide** et **Michel Barbier**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La synthèse du diméthyl-24 5 α-cholène-23 ol-3 β **2** *a*, précédemment isolé du Tunicier *Halocynthia roretzi* est décrite. Quelques stérols analogues non encore trouvés dans la nature sont également préparés.

Des stérols à 26 atomes de carbone sont présents chez divers Invertébrés marins [2]. Idler et coll. [3] ont isolé du mollusque *Placopecten magellanicus* le nor-24 cholestadiène-5,22 ol-3 β **1** *a* [pour des remarques concernant la nomenclature des stérols C_{26}, *voir* [4]]. La synthèse de cette substance a été décrite par Fryberg et coll. [5]. Ces substances sont produites par des phytoplanctons marins [6] et probablement par certaines algues rouges [[3], [7]]; elles se trouvent donc ainsi à la base de la chaîne alimentaire. Au cours des analyses effectuées sur les stérols du Tunicier *Halocynthia roretzi,* trois stérols en C_{26} ont été isolés et les structures **1** *a*, **2** *a* et **3** *a* proposées [8]. Dans le but de faciliter l'identification de ces stérols et en particulier celle de **2** *a*, on a entrepris la synthèse de quelques substances se rattachant soit au diméthyl-24 cholène-5 ol-3 β, soit au diméthyl-24 5 α-cholanol-3 β.

Afin de mettre au point les réactions et d'étudier le comportement de ces produits, nous avons tout d'abord synthétisé le diméthyl-24 choladiène-5,23 ol-3 β **7** *a*. Le diméthylcarbinol **4** *a* [9] est obtenu avec un rendement voisin de 90 % par réaction de Grignard de ICH_3 sur l'hydroxy-3 β cholène-5 oate de méthyle [10]. On purifie par chromatographie sur colonne de SiO_2; ce diol **4** *a* fond à 180-182° [[9], [11]]. Le monoacétate **4** *b* (anhydride acétique/pyridine 15 h à 20°) fond à 162-163° [[11], [12]]; les spectres infrarouge et de masse [13] de cet acétate sont en accord avec la structure **4** *b*. Cet acétate **4** *b* est soumis à une déshydratation par H_2SO_4/THF à 5 % (15 h à 20°). Après réacétylation, la chromatographie sur couche mince (CCM) montre deux produits de R_f 0,50 et 0,40 (SiO_2/$AgNO_3$, 3 : 1; pentane-acétate d'éthyle, 95 : 5). On les isole par CCM préparatives dans les mêmes conditions (visualisation en lumière ultraviolette après aspersion d'une solution de dichlorofluorescéine). La substance de R_f 0,50 est l'*acétate de diméthyl*-24 *choladiène*-5,23 *ol*-3 β **7** *b* (95 % du mélange); le rendement global est de 50 % environ; ce produit **7** *b* fond à 127-129° [[11], [12]]; $(\alpha)_D^{20}$ $-$ 61 $\pm$ 3° ($HCCl_3$); on observe en RMN le doublet à $1,6.10^{-6}$, J = 15 c/s correspondant aux méthyles de l'isopropylidène; principales fragmentations en spectrométrie de masse : *m/e* 352 (M-60), 337 (M-60-15),

283 (M-60-69 : élimination de C_5H_9 de la chaîne latérale entre C_{20} et C_{22}), 253 (M-60-99 : élimination totale de la chaîne latérale avec transfert de 2 H comme dans le cas du desmostérol). La *saponification* de **7** *b* conduit au stérol **7** *a*, qui fond à 124-126° [([11]), ([12])] (spectre de masse en accord avec la structure **7** *a*). La seconde substance de la CCM préparative ci-dessus, de R_f 0,40 (environ 5 % du mélange) est l'*acétate de méthyl*-24



(*a*) R = H (*b*) R = CH_3CO— (*c*) R = CH_3CH_2CO—

méthylène-24 *cholène*-5 *ol*-3 β **5** *b* qui fond à 108-113° [([11]), ([12])]. Le spectre infrarouge possède les bandes caractéristiques du méthylène à 1640 et 885 cm^{-1}. On observe les ions suivants en spectrométrie de masse : *m/e* 352 (M-60), 337 (M-60-15), 296 (M-60-C_4H_8 : élimination classique de la chaîne latérale dans le cas d'une insaturation méthylénique en 24). A partir de **7** *b*, par H_2/Pd, nous avons préparé l'*acétate de diméthyl*-24 5α-*cholanol*-3 β **6** *b*; ce produit fond à 128-135° [([11]), ([12])] et possède un R_f de 0,50 en CCM sur $SiO_2/AgNO_3$ (3 : 1) en développant par le mélange pentane-acétate d'éthyle (95 : 5); le spectre de masse fournit l'ion moléculaire à *m/e* 416 et les fragmentations prévues pour l'acétate du stanol **6** *b*.

La répétition de cette séquence de réactions à partir de l'acétate **8** *b* [fondant à 130-135° ([11]), ([12])] obtenu par réduction de **4** *b* (H_2/Pd), donne l'*acétate de diméthyl*-24 5α-*cholène*-23 *ol*-3 β **2** *b* [point de fusion 106-107° [([11]), ([12])]; $(\alpha)_D^{20}$ + 9 ± 3° ($HCCl_3$)]. La *saponification* de l'acétate **2** *b* mène au stérol **2** *a*, qui fond à 107-109° [([11]), ([12])]; $(\alpha)_D^{20}$ + 12 ± 3° ($HCCl_3$); on a aussi préparé un propionate **2** *c* par action du chlorure de propio-

nyle; ce dérivé **2** *c* fond à 92-93° [11]. Les comportements chromatographiques (CCM/$AgNO_3$ et chromatographie gaz-liquide) du produit **2** *a* naturel ou de synthèse et de leurs dérivés **2** *b* et **2** *c* sont identiques. Le spectre de RMN [13] mesuré sur le produit synthétique **2** *b* indique la présence du groupe isopropylidène comme ci-dessus pour **7** *b*. Le spectre de masse a été mesuré sur le propionate **2** *c*; on constate un ion moléculaire à *m/e* 428, puis 358 (M-C_5H_9 avec transfert de H), 257 [M-74 (acide propionique)-chaîne latérale C_7H_{13}], 329 (M-chaîne latérale avec transfert de 2 H). Au cours de ce travail, on a comme ci-dessus isolé l'isomère méthylénique, mais en trop faible quantité pour pouvoir le cristalliser et l'étudier [séparation des deux isomères en CCM/Al_2O_3 « Merck » neutre type T/$AgNO_3$ (3 : 1) en développant par le mélange hexane-acétate d'éthyle (25 : 2); R_f de **2** *b* 0,70, R_f de l'acétate du stérol méthylénique, 0,60]. Ainsi que nous l'avons noté précédemment, les intensités des ions en spectrométrie de masse, correspondant à l'élimination de la chaîne latérale pour les propionates **2** *c* naturel et de synthèse, ne sont pas identiques, ce qui suggère une stéréochimie différente, peut-être en position 20; la synthèse du stérol C_{26} **2** *a* de stéréochimie 20 S va être prochainement entreprise et devrait apporter des renseignements sur ce point.

(*) Séance du 31 janvier 1972.

(1) Troisième Communication sur les stérols C_{26}; pour les précédentes *voir* (6) et (8).

(2) J. Austin, *Advances in steroid biochem. and pharmacol.*, Academic Press, Londres, 1, 1970, p. 73.

(3) D. R. Idler, P. M. Wiseman et L. M. Safe, *Steroids*, 16, 1970, p. 451.

(4) Idler et coll. (3) ont proposé pour le stérol C_{26} **1** *a* une nomenclature le rattachant au nor-24 cholestérol; Fryberg et coll. ont préféré se référer au bisnorergostérol (5); nous utilisons la nomenclature classique selon laquelle, par exemple, le stérol **1** *a* est le diméthyl-24 choladiène-5, 22 ol-3 β.

(5) M. Fryberg, A. C. Oehlschlager et A. M. Unrau, *Chemical communications*, 1971, p. 1194.

(6) J. L. Boutry, A. Alcaide et M. Barbier, *Comptes rendus*, 272, série D, 1971, p. 1022.

(7) J. P. Ferezou, M. Devys, J. P. Allais et M. Barbier, Résultats inédits.

(8) A. Alcaide, J. Viala, F. Pinte, M. Itoh, T. Nomura et M. Barbier, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1386.

(9) P. A. Plattner et J. Pataki, *Helv. Chim. Acta*, 26, 1943, p. 1241.

(10) Un échantillon de ce produit nous a été fourni par le Docteur Nominé, U. C. L. A. F., Romainville.

(11) Produit cristallisé dans le méthanol; le point de fusion mesuré avec l'appareil de Kofler est corrigé.

(12) L'analyse élémentaire de cette substance a donné des résultats en accord avec la composition théorique.

(13) Les spectres de masse ont été mesurés par MM. Cosson, Varenne et Bardey sous la direction du Docteur B. C. Das et sur des appareils « Atlas » CH 4 et « AEI » MS 9; températures d'introduction : 120 et 180°. Les spectres de RMN ont été mesurés par Mme Alais sur un appareil « Varian » A 60, la raie du tétraméthylsilane étant prise comme zéro de référence.

Institut de Chimie
des Substances naturelles,
C. N. R. S.,
91-*Gif-sur-Yvette,*
Essonne.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Solutions diluées d'électrolytes dans les solvants mixtes eau-éthanol à 25°. Mesures de conductivités de l'acétate de sodium.*

Note (*) de MM. **Gérard Delesalle**, **Jean-Pierre Demey**, **Pierre Devrainne** et **Joseph Heubel**, présentée par M. Georges Champetier.

A partir de l'équation de Fuoss-Hsia les auteurs déterminent les valeurs de $\lambda_{0\,AcO^-}$ et celles de a distance minimale d'approche en solution infiniment diluée. Ils en déduisent la variation de r_{AcO^-} « vrai » en fonction de x fraction molaire d'alcool dans le solvant et expliquent les anomalies observées par une solvatation préférentielle par l'eau.

Quelques déterminations de conductivité équivalente limite de l'acétate de sodium ont été effectuées dans les mélanges eau-éthanol à 25° par Connell-Hamilton et Butler (1) et Spivey-Shedlovsky (2). Ces mesures concernent des mélanges à prédominance aqueuse. Aussi les avons-nous étendues à tous les mixtes mais particulièrement à ceux où la fraction molaire x d'alcool est élevée pour tenter de trouver une explication aux variations anormales de solubilité dans ce domaine.

Nos valeurs expérimentales de conductivité équivalente de solutions salines très diluées ont été analysées à l'aide de l'équation de Fuoss-Hsia [(3), (5)]. Connaissant la conductivité ionique limite de l'ion Na^+ $\lambda_{0\,Na^+}$ dans les mélanges eau-éthanol (4), nous avons pu en déduire celle de l'ion $CH_3CO_2^-$: $\lambda_{0\,CH_3CO_2^-}$. La même équation permet de déterminer a que les auteurs considèrent comme distance minimale d'approche.

Pour étudier le comportement des ions, nous avons calculé les rayons ioniques selon Stokes que nous avons corrigés en tenant compte de a comme en (5).

Nous nous sommes plus spécialement intéressés à l'ion AcO^- considéré comme structurant (6). Nos résultats expérimentaux ainsi que la viscosité η_0 des solvants mixtes, sont reportés dans le tableau suivant. La figure montre la variation de r_{AcO^-} « vrai » en fonction de x.

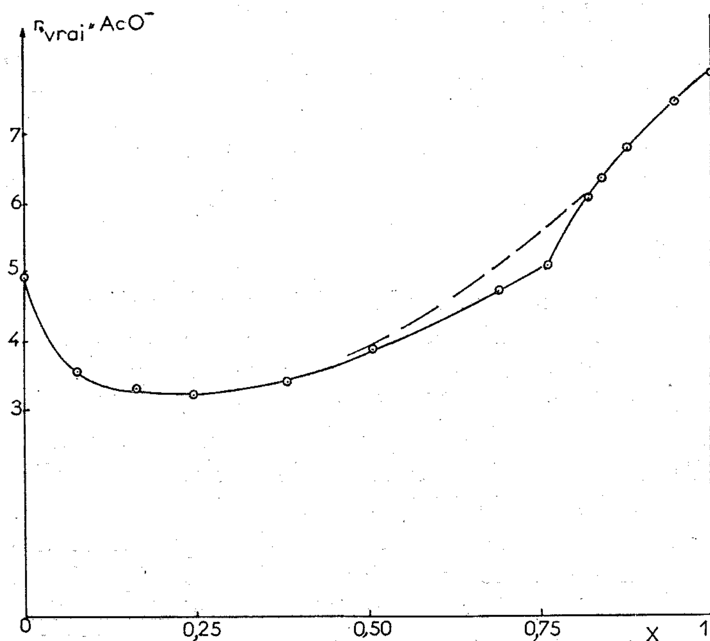
Cette courbe appelle plusieurs remarques :

1° Le rayon ionique commence par diminuer lorsque x augmente, ce que l'on ne peut guère interpréter que comme le résultat d'une désolvatation. Celle-ci est logique dans la mesure où l'on trouve au voisinage de $x = 0{,}1$ une zone où le solvant mixte est fortement structuré (7). L'avantage du rayon « vrai » est de montrer que cette désolvatation est

partielle, alors que le rayon ionique selon Stokes conduit à des valeurs inférieures au rayon cristallographique.

D'autre part, en comparant aux valeurs correspondantes de I^- ([5]) qui apparaît comme totalement désolvaté dans cette zone, on peut en conclure que l'affinité de AcO^- pour l'eau est plus grande que celle de I^-.

2° Au-delà du minimum situé vers $x = 0,25$, le rayon ionique croît pour atteindre, lorsque $x = 0,76$, sa valeur initiale dans l'eau pure. La courbe présente en cet endroit une cassure nette.



L'affinité de AcO^- pour l'eau, signalée ci-dessus, et confirmée par le fait que l'acétate de sodium cristallise hydraté même lorsque x est élevé ($x = 0,83$ à 25°), nous a conduits à émettre l'hypothèse que jusqu'à $x = 0,76$, la solvatation en solution infiniment diluée est essentiellement sinon exclusivement aqueuse. Elle est favorisée par le fait que le solvant est de moins en moins structuré lorsqu'on s'éloigne de $x = 0,1$.

Les effets contraires de la diminution de structuration et de l'appauvrissement du solvant en eau peuvent expliquer que le minimum, assez plat, se place au-delà de $x = 0,1$.

3° A partir de $x = 0,76$, la brusque augmentation de r_{AcO^-} est le signe d'un remplacement progressif rapide de l'eau par de l'alcool dans la couronne de solvatation. Tout se passe comme si AcO^- se solvatait plus facilement par l'eau que par ROH. La solvatation par l'alcool ne pourrait donc intervenir que dans des milieux riches en alcool. La première

solvatation se ferait par une liaison entre une extrémité positive de la molécule H_2O et l'oxygène de AcO^- polarisé négativement, alors que la répulsion des extrémités organiques rendrait difficile la liaison entre ROH et AcO^- [8].

TABLEAU

x	Λ_0	$\lambda_{0\,AcO^-}$	η_0 (poise)	$r_{St_{Na^+}}$	$r_{St_{AcO^-}}$	$\sum r_{St}$	a
0..........	91,36	41,21	0,00894	1,83	2,22	4,05	
0,076.......	56,75	30,00	0,0170	1,80	1,60	3,40	–
0,162.......	43,19	24,49	0,0224	1,95	1,49	3,44	–
0,246.......	38,31	23,58	0,0239	2,33	1,45	3,78	–
0,381.......	36,11	23,88	0,0222	3,02	1,54	4,56	8,7
0,504.......	36,20	23,80	0,0197	3,35	1,75	5,10	10,1
0,690.......	38,14	24,04	0,0159	3,65	2,14	5,79	11,6
0,761.......	39,86	24,56	0,0145	3,69	2,30	5,99	13,4
0,820.......	38,70	22,15	0,0135	3,67	2,74	6,41	13,5
0,840.......	38,69	21,72	0,0132	3,65	2,86	6,51	13,6
0,877.......	39,10	21,40	0,0125	3,70	3,06	6,76	14,5
0,944.......	40,14	21,00	0,0116	3,69	3,36	7,05	15,5
1..........	41,32	21,02	0,01096	3,69	3,55	7,24	16,5

4° Si, au lieu d'une solvatation discontinue, on avait une solvatation progressive comme cela semble être le cas pour I^-, la variation de r_{AcO^-} serait représentée par la courbe pointillée obtenue par raccordement de la partie sensiblement rectiligne à droite avec le minimum. Le point de raccordement se situe entre $x = 0{,}8$ et $0{,}85$. Cette constatation nous a permis d'interpréter les anomalies de solubilité observées par AcONa.

(*) Séance du 31 janvier 1972.

(1) L. C. Connell, R. T. Hamilton et J. A. Butler, *Proc. Roy. Soc.* (London), série A, 147, 1934, p. 418.
(2) O. Spivey et T. Shedlovsky, *J. Phys. Chem.*, 71, 1967, p. 2165.
(3) R. M. Fuoss et K. L. Hsia, *Proc.Natl. Acad. U. S.*, 57, 1967, p. 1550 et 1818.
(4) J. P. Demey. G. Delesalle, J. M. Hochart et P. Devrainne, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 935.
(5) G. Delesalle, J. P. Demey, P. Devrainne et J. Heubel, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 455.
(6) J. L. Kavenau, *Water and solute-Water interactions*, Holden Day, Inc., San Francisco, 1964, p. 58.
(7) G. Delesalle, P. Devrainne et J. Heubel, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 553.
(8) F. Franks et D. J. Ives, *Quart. Rev.* (London), 20, 1966, p. 1.

Université des Sciences et Techniques de Lille, Laboratoires Chimie minérale I et II C. 8, B. P. n° 36, 59-*Villeneuve-d'Ascq, Nord.*

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Influence du propène et de l'isobutène sur la décomposition thermique de l'isobutane vers* 500°C. Note (*) de

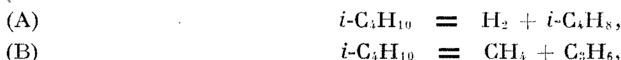
MM. **Jacques-Antoine Rondeau**, **François Baronnet** et **Michel Niclause**, présentée par M. Maurice Letort.

On étudie l'influence (chimique et cinétique) de C_3H_6 et de i-C_4H_8 sur la pyrolyse de l'isobutane, réaction qui implique *deux* stœchiométries *primaires* principales.

Le *propène* fait apparaître *deux nouvelles* stœchiométries *primaires* de consommation de l'isobutane; cet effet chimique est attribué à l'*addition* d'un atome libre H. sur le propène et aux processus subséquents des radicaux libres C_3H_7. ainsi formés. Au contraire, l'*isobutène* ne fait pas apparaître de nouvelle stœchiométrie primaire importante; ceci est normal, car les radicaux libres i-C_4H_9. résultant de l'addition de H. sur l'isobutène sont déjà porteurs de chaînes dans la pyrolyse de l'isobutane pur.

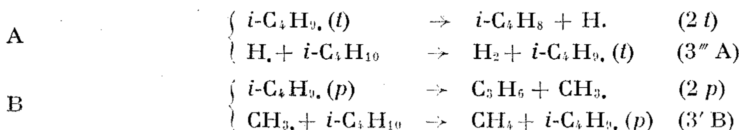
La forte influence *inhibitrice* du *propène* et de l'*isobutène* peut être attribuée, pour des parts qui restent à déterminer, aux processus d'*addition* de H. sur l'oléfine qui conduisent aux radicaux libres C_3H_7. (s) et i-C_4H_9. (t) relativement stables thermiquement et aux processus radicalaires d'*arrachement* d'un atome H de l'oléfine qui donnent naissance à des radicaux libres allyliques peu réactifs.

La pyrolyse de l'isobutane pur, vers 500°C, peut être essentiellement représentée par les *deux* équations stœchiométriques *primaires* suivantes :



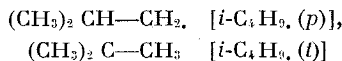
$$\text{(A)} \qquad i\text{-}C_4H_{10} = H_2 + i\text{-}C_4H_8,$$
$$\text{(B)} \qquad i\text{-}C_4H_{10} = CH_4 + C_3H_6,$$

qui résultent d'un mécanisme radicalaire en chaînes, *propagées* par les processus [*cf.* par exemple (1)] :



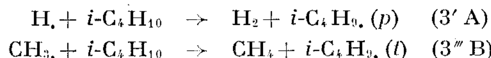
$$\text{A} \begin{cases} i\text{-}C_4H_9.\,(t) \rightarrow i\text{-}C_4H_8 + H. & (2\,t) \\ H. + i\text{-}C_4H_{10} \rightarrow H_2 + i\text{-}C_4H_9.\,(t) & (3''\,A) \end{cases}$$
$$\text{B} \begin{cases} i\text{-}C_4H_9.\,(p) \rightarrow C_3H_6 + CH_3. & (2\,p) \\ CH_3. + i\text{-}C_4H_{10} \rightarrow CH_4 + i\text{-}C_4H_9.\,(p) & (3'\,B) \end{cases}$$

Notons que le radical libre i-C_4H_9. peut être sous l'une ou l'autre des deux formes suivantes :



$$(CH_3)_2\,CH{-}CH_2. \quad [i\text{-}C_4H_9.\,(p)],$$
$$(CH_3)_2\,\dot{C}{-}CH_3 \quad [i\text{-}C_4H_9.\,(t)]$$

et qu'il convient d'écrire aussi les processus :



$$H. + i\text{-}C_4H_{10} \rightarrow H_2 + i\text{-}C_4H_9.\,(p) \quad (3'\,A)$$
$$CH_3. + i\text{-}C_4H_{10} \rightarrow CH_4 + i\text{-}C_4H_9.\,(t) \quad (3''\,B)$$

qui font respectivement passer d'un « maillon » de propagation du type A à un « maillon » du type B et inversement, ainsi que le processus (2) :



$$i\text{-}C_4H_9.\,(t) + i\text{-}C_4H_{10} \rightarrow i\text{-}C_4H_{10} + i\text{-}C_4H_9.\,(p).$$

Purnell et coll. [2] ont rendu l'*isobutène* formé seul responsable de l'allure *auto-inhibée* de la réaction, car, d'après ces auteurs, l'addition de petites quantités de propène à l'isobutane ne provoquerait pas d'inhibition de la pyrolyse de cet alcane. Au contraire, Marta et coll. [3] ont observé un fort effet *inhibiteur* aussi bien du *propène* que de l'*isobutène* ajoutés.

Ce désaccord nous a conduits à examiner à nouveau l'influence du propène sur la pyrolyse de l'isobutane et à la comparer à celle de l'isobutène. La réaction a été étudiée *à faible avancement*, à 490°C et à une pression initiale d'isobutane de 50 Torr.

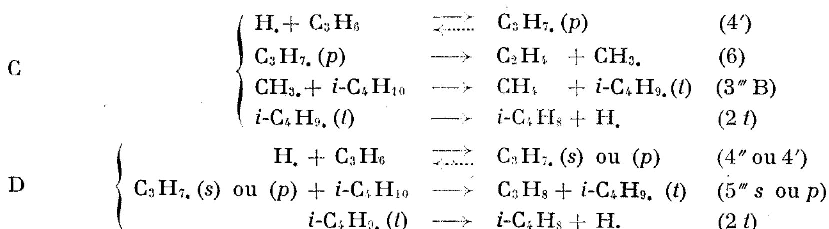
Influence du propène. — Comme Marta et coll. [3], nous avons constaté qu'en présence d'une faible quantité de propène (de l'ordre de 5 %), la pyrolyse de l'isobutane est fortement *inhibée*. De plus, la vitesse initiale d'apparition de H_2 devient nettement *inférieure* à celle de formation de $i\text{-}C_4H_8$ et il apparaît *primairement* de l'*éthylène* et du *propane*. Enfin, on a pratiquement la relation suivante entre les vitesses initiales de formation de ces quatre produits :

$$V_0^{H_2} + V_0^{C_2H_4} + V_0^{C_3H_8} \simeq V_0^{i\text{-}C_4H_8}.$$

Ces résultats conduisent à représenter analytiquement la réaction thermique de l'isobutane en présence de propène par *quatre* équations stœchiométriques *primaires* principales, dont nous indiquons ci-dessous les importances relatives (à 490°C et pour $P_0^{i\text{-}C_4H_{10}} = 50$ Torr) pour diverses teneurs en propène $[r = (C_3H_6)_0/(i\text{-}C_4H_{10})_0]$:

		$r = 0$	$r = 0{,}05$	$r = 0{,}23$
(A)	$i\text{-}C_4H_{10} = H_2 + i\text{-}C_4H_8$	71,5 %	61,4 %	39,2 %
(B)	$i\text{-}C_4H_{10} = CH_4 + C_3H_6$	28,5	30,2	33,1
(C)	$i\text{-}C_4H_{10} + C_3H_6 = CH_4 + C_2H_4 + i\text{-}C_4H_8$	–	6,3	20,4
(D)	$i\text{-}C_4H_{10} + C_3H_6 = C_3H_8 + i\text{-}C_4H_8$	–	2,1	7,3

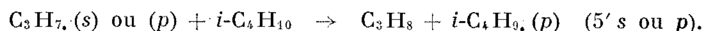
Les nouvelles stœchiométries primaires (C) et (D) de consommation de l'isobutane peuvent être interprétées par les *nouveaux* types de « maillons » de *propagation* de chaînes suivants (qui impliquent l'*addition d'un atome libre* $H.$ sur la double liaison du propène et les processus subséquents des radicaux libres $C_3H_7.$ ainsi formés) :



C
$$H. + C_3H_6 \rightleftarrows C_3H_7.\,(p) \qquad (4')$$
$$C_3H_7.\,(p) \longrightarrow C_2H_4 + CH_3. \qquad (6)$$
$$CH_3. + i\text{-}C_4H_{10} \longrightarrow CH_4 + i\text{-}C_4H_9.\,(t) \qquad (3''\,B)$$
$$i\text{-}C_4H_9.\,(t) \longrightarrow i\text{-}C_4H_8 + H. \qquad (2\,t)$$

D
$$H. + C_3H_6 \rightleftarrows C_3H_7.\,(s) \text{ ou } (p) \qquad (4'' \text{ ou } 4')$$
$$C_3H_7.\,(s) \text{ ou } (p) + i\text{-}C_4H_{10} \longrightarrow C_3H_8 + i\text{-}C_4H_9.\,(t) \qquad (5'''\,s \text{ ou } p)$$
$$i\text{-}C_4H_9.\,(t) \longrightarrow i\text{-}C_4H_8 + H. \qquad (2\,t)$$

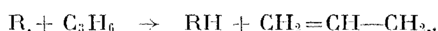
Notons qu'il convient d'écrire aussi le processus :



$$C_3H_7.(s) \text{ ou } (p) + i\text{-}C_4H_{10} \rightarrow C_3H_8 + i\text{-}C_4H_9.(p) \quad (5'\ s \text{ ou } p).$$

Du fait qu'il ne peut se décomposer que par rupture d'une liaison carbone-hydrogène, le radical libre isopropyle $C_3H_7.$ (*s*) est relativement stable thermiquement; il est donc susceptible de faire apparaître de nouveaux processus de terminaison de chaînes [4], ce qui permettrait d'expliquer l'effet inhibiteur du propène sur la pyrolyse de l'isobutane.

Mais il n'est pas exclu que cette influence inhibitrice soit due, en partie au moins, à la formation de radicaux libres allyle par des processus d'*arrachement* d'hydrogène du type



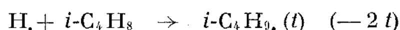
$$R. + C_3H_6 \rightarrow RH + CH_2{=}CH{-}CH_2.$$

En effet, comme il est stabilisé par résonance, le radical libre allyle est peu réactif et, par suite, susceptible, lui aussi, de faire apparaître de nouveaux processus de terminaison de chaînes. Ceci permettrait également d'interpréter l'effet inhibiteur du propène sur la pyrolyse de l'isobutane. Le mécanisme de cet effet, comme celui d'inhibition, par le propène, de la pyrolyse du néopentane [5], apparaîtrait alors comme un exemple du schéma général d'inhibition (ou d'accélération) proposé au laboratoire en 1966 [6].

Influence de l'isobutène. — Nous avons observé que, contrairement au propène, l'isobutène ne fait pas apparaître de stœchiométrie primaire importante autre que (A) et (B). Ceci est compréhensible, car l'addition d'un atome libre $H.$ sur l'isobutène conduit à la formation d'un radical libre i-$C_4H_9.$ (*p*) ou (*t*), qui est déjà un porteur de chaînes dans la pyrolyse de l'isobutane pur.

Mais l'isobutène a, sur cette réaction, une influence *inhibitrice* comparable à celle du propène et attribuable, *a priori* :

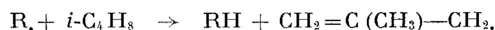
— soit au processus d'*addition* [2] :



$$H. + i\text{-}C_4H_8 \rightarrow i\text{-}C_4H_9.(t) \quad (-2\ t)$$

conduisant au radical libre i-$C_4H_9.$ (*t*), qui est relativement stable thermiquement;

— soit à des processus d'*arrachement* du type



$$R. + i\text{-}C_4H_8 \rightarrow RH + CH_2{=}C(CH_3){-}CH_2.$$

donnant naissance au radical libre méthylallyle, qui est peu réactif et, par suite, susceptible de faire apparaître de nouveaux processus de terminaison de chaînes.

(*) Séance du 24 janvier 1972.

(1) J. Fusy, R. Martin, M. Dzierzynski et M. Niclause, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3783.

(2) R. S. Konar, J. H. Purnell et C. P. Quinn, *Trans. Faraday Soc.*, 64, 1968, p. 1319.

(3) L. Seres, F. Marta et A. Kiss, *Ber. Bunsenges. phys. Chemie*, 73, 1969, p. 571.

(4) D. A. Leathard, Symposium international *Gas Kinetics*, Szeged (Hongrie), 8-11 juillet 1969, p. 263.

(5) F. Baronnet, M. Dzierzynski, R. Martin et M. Niclause, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 355; F. Baronnet, R. Martin et M. Niclause, *Ibid.*, 268, série C, 1969, p. 1744 et *J. Chim. Phys.* (sous presse).

(6) M. Niclause, R. Martin, F. Baronnet et G. Scacchi, *Rev. Inst. Fr. Pétrole*, 21, 1966, p. 1724.

I. N. P. (E. N. S. I. C.)
et Université I de Nancy,
Département de Chimie physique
et de Pétrolochimie,
E. R. A. n° 136 du C. N. R. S.,
1, *rue Grandville,*
54-*Nancy,*
Meurthe-et-Moselle.

ÉLECTROCHIMIE. — *Caractérisation de la couche diélectrique entourant des particules conductrices en suspension dans un électrolyte.* Note (*) de MM. **Pierre Jenin**, **Gérard Siclet**, Mme **Jeannine Lenoir** et M. **Charles Eyraud**, présentée par M. Maurice Roy.

L'interphase entre particules conductrices et électrolyte est caractérisée par la détermination de l'impédance complexe du suspensoïde.

L'impédance d'un système hétérogène constitué de deux phases conductrices séparées par une phase non conductrice a pour expression [1] :

$$z = z_\infty + \frac{z_0 - z_\infty}{1 + g(\omega)}, \tag{1}$$

$\omega = 2\pi f$ désigne la pulsation du courant alternatif de mesure, de fréquence f.

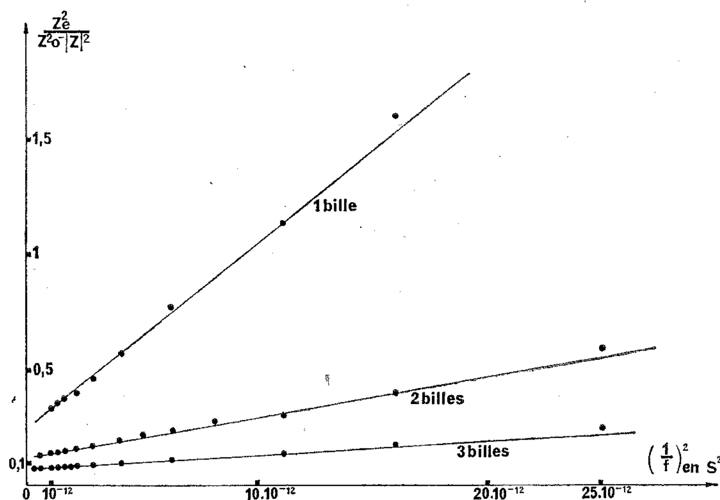


Fig. 1. — Ze désigne l'impédance de la cellule remplie d'électrolyte

La fonction complexe $g(\omega)$ s'annule pour $\omega = 0$ et tend vers l'infini en même temps que ω. Les valeurs réelles correspondantes de z, soient z_0 et z_∞, vérifient l'équation de Maxwell-Fricke [(2), (3)]. Une interprétation éventuelle des propriétés diélectriques de la phase non conductrice peut être déduite de la représentation de la variation du module $|z|$ de l'impédance en fonction de la fréquence f, et de celle de la partie imaginaire z'' de l'impédance complexe en fonction de la partie réelle z' (diagramme d'Argand [(4), (5), (6)].

Nous avons entrepris l'étude des propriétés d'un ensemble de particules métalliques isolées électriquement d'une solution conductrice dans laquelle elles sont suspendues.

Les mesures électriques sont effectuées entre 10 Hz et 10 MHz. L'angle de déphasage est mesuré directement sur l'écran d'un oscilloscope.

Préalablement à une étude de poudres métalliques, nous avons travaillé sur un modèle constitué de billes métalliques de diamètre 16 mm enrobées

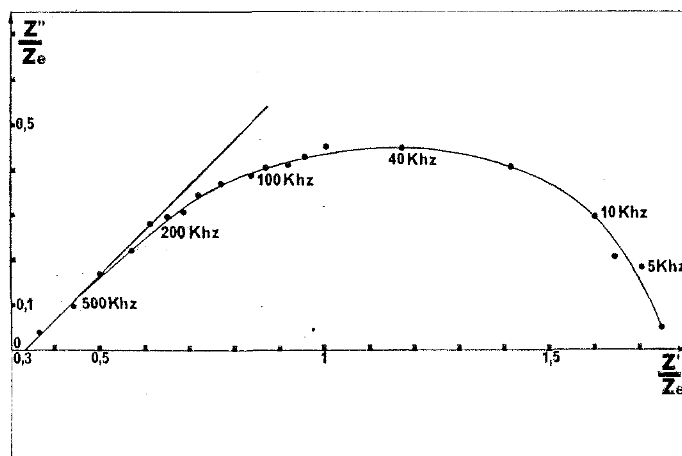


Fig. 2. — Ze désigne l'impédance de la cellule remplie d'électrolyte

de polystyrène. Dans ce cas, le diagramme d'Argand est un demi-cercle coupé diamétralement par l'axe des abscisses aux points z_∞ et z_0; en outre, le carré du module de l'impédance vérifie l'équation 2 (*fig.* 1) :

$$\frac{1}{z_0^2 - |z|^2} = \frac{1}{z_0^2 - z_\infty^2} + \frac{1}{(z_0^2 - z_\infty^2)\,T^2}\,\frac{1}{\omega^2}. \tag{2}$$

T est un facteur constant qui a les dimensions d'un temps.

L'impédance du système a donc pour expression :

$$z = z_\infty + \frac{z_0 - z_\infty}{1 + j\,\omega\,T}. \tag{3}$$

La dispersion électrique due à la présence du polystyrène est du type Debye et le schéma électrique du modèle étudié ne comprend que des résistances et des capacités pures ([7]).

Le comportement de particules oxydées superficiellement est différent.

Les suspensions sont constituées soit de billes de fer de 16 mm de diamètre, soit d'une poudre de nickel dont le grain élémentaire a un diamètre moyen de quelques microns, suspendues dans une solution de bromure de sodium

dans l'eau ou le diméthylformamide. La composition du diélectrique résulte de la réaction du solvant sur l'oxyde préalablement formé dans l'air, et éventuellement d'une corrosion électrochimique limitée.

Les résultats expérimentaux ne vérifient plus dans ce cas l'équation (2). Le diagramme d'Argand est un arc de courbe asymétrique (*fig.* 2) dont la forme rappelle celle de l'arc de Cole-Davidson ([8]) trouvé lors de l'étude

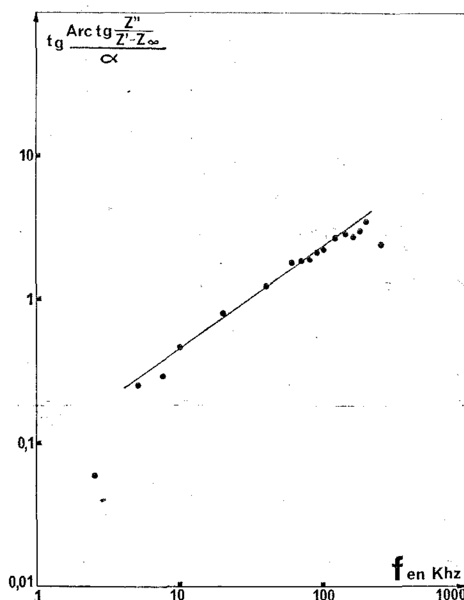


Fig. 3

de certains diélectriques. Le schéma électrique équivalent du système étudié ne comprend plus seulement des résistances et des capacités pures.

La formule empirique correspondant à l'arc de Cole-Davidson est

$$z = z_\infty + \frac{z_0 - z_\infty}{(1 + j\,\omega\,T)^\alpha}, \tag{4}$$

α est un facteur compris entre 0 et 1 que l'on détermine à partir de l'angle $\alpha\ (\pi/2)$, que fait la tangente au point $z = z_\infty$ avec l'axe des parties réelles. La valeur de α correspondant à la courbe de la figure 2 est 0,50.

Si on considère les coordonnées paramétriques de l'arc de Cole-Davidson, il est aisé d'en déduire la relation

$$\operatorname{tg} \frac{\operatorname{Arc\,tg} \dfrac{z''}{z' - z_\infty}}{\alpha} = \omega\,T \tag{5}$$

que vérifient nos résultats expérimentaux dans l'intervalle de fréquence 7,5 à 200 kHz (*fig.* 3).

Il est ainsi montré que les propriétés diélectriques de la couche séparant des particules conductrices d'un électrolyte pouvaient être déterminées sans recourir à l'étude du comportement d'une électrode massive du même métal. La méthode est intéressante lorsqu'il est impossible de se placer dans des conditions électrochimiques équivalentes à celles de la phase dispersée : électrodes en lit fluidisé ([9]), précipités métalliques colloïdaux, tissus biologiques ([10]).

Une application intéressante est la mise en évidence d'anomalies cellulaires se traduisant par une variation des propriétés capacitives de la membrane. Eyraud et collaborateurs ([3]) avaient proposé un diagnostic électrique de la maladie de Biermer ou anémie pernicieuse, en supposant que la membrane des hématies se comportait comme une capacité pure. Nous avons vérifié qu'il en est bien ainsi, ce qui confirme cette hypothèse.

(*) Séance du 31 janvier 1972.

([1]) K. S. Cole et H. J. Curtis, *Medical Physics*, O. Glasser Ed., Year Book Publishers Inc., Chicago, I, 1950, p. 344.

([2]) H. Fricke, *Phys. Rev.*, 24, 1924, p. 575.

([3]) C. Eyraud, A. Thomasset, R. Lille et D. Berthe, *Comptes rendus*, 265, série D, 1967, p. 508.

([4]) M. L. Boyer, I. Epelboin et M. Keddam, *Electrochimica Acta*, 11, 1966, p. 221.

([5]) M. C. Petit, *Electrochimica Acta*, 13, 1968, p. 557.

([6]) Katsuo-Takahashi, *Electrochimica Acta*, 13, 1968, p. 1609.

([7]) K. S. Cole et R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, 9, 1941, p. 341.

([8]) D. W. Davidson et R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, 19, 1951, p. 1484.

([9]) M. Bonnemay, G. Bronoel, M. Daul et D. Doniat, *Troisièmes Journées internationales d'Étude des piles à combustible*, Presses Académiques Européennes, Bruxelles, 1969, p. 247.

([10]) D. Berthe, R. Lille, G. Thouy, M. Richard, A. Thomasset et C. Eyraud, *Comptes rendus*, 263, série D, 1966, p. 1266.

Université Claude Bernard
(Lyon I),
U. E. R. de Chimie
et de Biochimie,
Laboratoire de Chimie appliquée
et de Génie chimique,
B. P. nº 6.010,
69-*Villeurbanne*,
Rhône.

THERMODYNAMIQUE MÉTALLURGIQUE. — *Calcul des volumes de mélange de certains alliages liquides binaires dilués, basé sur un modèle en électrons libres.* Note (*) de Mme **Régina Martin-Garin**, MM. **Philippe Bedon** et **Pierre Desré** présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs estiment les variations de volume lors de la formation de certains alliages liquides dilués sur la base d'un modèle en électrons libres. Les résultats des calculs sont comparés à ceux que l'on obtient expérimentalement.

Les facteurs principaux couramment retenus pour interpréter les propriétés thermodynamiques des alliages sont l'effet de taille, de valence et d'électronégativité; bien qu'évidemment non indépendants, ils sont pris parfois individuellement comme supports de modèles représentatifs. Selon certaines théories électroniques récentes [(1) à (5)] la présence d'un ion dont la charge est différente de celle des ions de la matrice métallique, modifie la répartition des électrons autour d'elle. L'effet d'écran qui en résulte se traduit par un champ électrique perturbé. Dans le cas d'une impureté d'un métal normal de même période que le métal solvant, la théorie des perturbations peut être appliquée. La méthode « Hartree Self Consistent », jointe à l'hypothèse des électrons libres pour la matrice métallique, donne l'expression du potentiel perturbateur. Les approximations qui conduisent à ce résultat ne font intervenir aucune propriété de structure spécifique du solide, aussi utiliserons-nous cette forme de potentiel pour les alliages liquides dilués. Par ailleurs, des mesures optiques (6) et d'effet Hall (7) dans les métaux liquides montrent que le modèle en électrons libres est relativement bien vérifié pour les vrais métaux et que le nombre d'électrons libres par atome est voisin du nombre d'électrons de la dernière couche.

L'expression du potentiel perturbateur s'écrit :

$$V(r) = \frac{2 Z e}{\pi r} \int_0^{\infty} \frac{k \sin kr}{k^2 + \frac{2 k_F}{\pi a_0} g(k)} dk,$$

$$g(k) = 1 + \frac{k_F}{k}\left(1 - \frac{k^2}{4 k_F^2}\right) \ln \left| \frac{k + 2 k_F}{k - 2 k_F} \right|,$$

dans laquelle e et m sont la charge et la masse de l'électron; r la distance à l'impureté; h la constante de Planck; k le vecteur d'onde; k_F le vecteur d'onde au niveau de Fermi; Z la différence algébrique de valence entre l'impureté et la matrice.

Cette expression peut se mettre sous la forme simplifiée asymptotique suivante :

$$V(r) = Z \frac{\pi e a_0}{k_F (1 + 2 \pi a_0 k_F)^2} \frac{\cos 2 k_F r}{r^3}, \qquad \text{où} \quad a_0 = \frac{h^2}{4 \pi^2 m e^2}.$$

La forme asymptotique, très proche de la forme réelle à grande distance, s'en écarte notablement à courte distance. Mais à celle des premiers voisins, des calculs plus complets ([8]) montrent qu'elle donne dans de nombreux cas une assez bonne description du potentiel. La valeur de k_F est calculée, dans l'hypothèse d'une surface de Fermi sphérique, à partir des volumes atomiques liquides à la température de fusion; la valence est prise égale au nombre d'électrons de la dernière couche.

On constate que le potentiel, proportionnel à Z, traduit l'effet de valence entre deux métaux vrais de même période. Dans ce cas précis, les deux autres effets sont réduits et le potentiel trouvé doit traduire assez correctement la réalité. D'autre part, le terme en $\cos 2 k_F r$, pour $r = b$ correspondant à la distance entre premiers voisins, change de signe en passant des matrices monovalentes aux matrices di- et trivalentes.

La connaissance de ce potentiel permet de calculer, à l'aide d'un modèle élastique, supposant le milieu continu et isotrope, l'effet de volume dû au mélange des alliages liquides.

Pour cela, on minimise l'énergie

$$\delta E = \delta E_1 + \delta E_2, \qquad \text{où} \quad \delta E_1 = nze\,[V_{(b')} - V_{(b)}]$$

est la variation d'énergie électrostatique, limitée aux premiers voisins, correspondant au déplacement $\delta b = (b' - b)$ des ions par rapport à leur position d'équilibre dans le métal pur et $\delta E_2 = (6\,\pi/\chi)\, b\, (b' - b)^2$ est l'énergie élastique emmagasinée par la matrice liquide lors du même déplacement. La minimisation de δE conduit à la valeur de δb à l'équilibre.

Dans les expressions précédentes n représente le nombre de coordination, χ la compressibilité isotherme et z la valence de la matrice.

On déduit de δb la variation de volume δv de la sphère limitée par les n ions premiers voisins. Dans la matrice liquide le fait que l'on n'ait pas à prendre en compte le coefficient de cisaillement permet d'écrire que $\delta v = \delta V$ variation de volume globale. Ce qui conduit à l'expression suivante pour la variation de volume due à une seule impureté :

$$\delta V = \frac{ne\,\chi\, b\, E_{(b)}\, z}{3},$$

où $E_{(b)}$ est la valeur du champ électrique perturbé à la distance b des premiers voisins. Les valeurs de n et b sont fournies par les résultats de diffraction X ou neutronique.

Pour pouvoir comparer à l'effet de volume expérimental à grande dilution, il faut introduire un nombre fini d'impuretés que nous supposerons réparties au hasard dans la matrice. Dans cette hypothèse :

$$d\,\Delta V = \mathcal{N}\, dx_B\, \delta V = dV,$$

avec $\mathcal{N}$, nombre d'Avogadro; x_B, fraction molaire en impuretés; Ω_A et Ω_B sont les volumes des atomes A et B.

D'autre part :

$$\left(\frac{dV}{dx_B}\right)_{x_B \to 0} = -\mathcal{K}(\Omega_A - \Omega_B) + \Delta V_B^{\infty}.$$

Ainsi, l'expression de l'effet de volume dû au mélange est la suivante :

$$\left(\frac{dV}{dx_B}\right)_{x_B \to 0} = \frac{\pi a_0 \mathcal{K} e^2 nz\chi}{(1 + 2\pi a_0 k_F)^2 b^2} Z\left[\frac{2}{3}\sin 2k_F b + \frac{\cos 2k_F b}{k_F b}\right].$$

Ce résultat est identique à celui obtenu par Deplanté ([9]) dans un calcul de la variation en fonction de la composition, du paramètre de réseau des solutions solides diluées au cours duquel le coefficient de cisaillement s'élimine en définitive.

Les résultats expérimentaux dont on dispose sont malheureusement peu nombreux. Il n'existe pratiquement pas de données pour les volumes de mélange des métaux alcalins et peu pour ceux des métaux nobles. Pour être en accord avec les hypothèses définies précédemment nous ne devrions comparer que l'effet de volume de mélange dû à des impuretés de même période que la matrice. Nous avons cependant étendu la comparaison avec les résultats expérimentaux pour des métaux de période différente dans le cas où les données sont connues pour plusieurs éléments de cette autre période.

Les résultats concernant le paramètre $(dV/dx_B)_{x_B \to 0} = \alpha$ sont comparés aux valeurs déduites de l'expérience dans les tableaux correspondant aux matrices Cu, Ag, Au, Zn, Cd et Al.

TABLEAU

Soluté	α_{calc} (*)	α_{exp} (*)	Réf.
	Matrice Ag		
Sn	3,7	6,5; 2,5	([13]); ([23])
Sb	5,0	6,6	([14])
Au	0	0,7	([15])
Pb	3,7	8,1	([16])
Bi	5,0	8,0	([16])
	Matrice Au		
Ag	0	0,4	([15])
Sn	1,8	6,5	([17])
	Matrice Cu		
Al	1,7	4,1; 3,3	([26]); ([10])
Zn	0,84	3,0	([26])
Ag	0	3,8	([11])
Sn	2,5	8,5; 10,2	([12]); ([26])
Au	0	3,4	([15])
Pb	2,5	10,7	([24])
	Matrice Zn		
Cu	—2,2	—4,6; —3,2	([18]); ([26])
Al	2,2	1,9; 1,1	([18]); ([26])
Cd	0	4,4	([19])
In	2,2	7,2	([19])
Sn	4,4	8,3	([19]); ([20])
Sb	6,6	8,6	([26])
Pb	4,4	15	([18])
	Matrice Cd		
In	2,7	3,2	([21])
Sn	5,4	4,6	([21])
Sb	8,2	8,5	([22])
Tl	2,7	5,0	([21])
Pb	5,4	6,4; 5,4	([21]); ([26])
Bi	8,2	8,8	([21])
	Matrice Al		
Mg	1,3	4	([25])
Si	—1,3	—2,3	([25])

(*) χ et b sont tirés des auteurs [([27]), ([28])]; α est exprimé en $cm^3.at.g^{-1}$.

Pour toutes les matrices considérées, le signe du coefficient α calculé est en accord avec celui que l'on déduit des résultats expérimentaux. En particulier dans la matrice Al trivalente, il faut souligner que le calcul rend compte du signe du paramètre α relatif aux impuretés Mg et Si.

Pour les matrices Cd et Ag l'accord numérique sur α est particulièrement satisfaisant; de plus, le signe de l'écart à la loi de Vegard traduit par le volume partiel d'excès limite $\Delta \overline{V}_B^{\infty\, xs}$ est correct.

En ce qui concerne les séries d'impuretés dont la période est différente de celle de la matrice, l'effet de valence reste traduit bien que les valeurs expérimentales de α soient toujours supérieures aux valeurs calculées.

(*) Séance du 24 janvier 1972.

(1) J. Bardeen, *Phys. Rev.*, 52, 1937, p. 688.
(2) J. Friedel, *Phil. Mag.*, 43, 1952, p. 153.
(3) A. Blandin, E. Daniel et J. Friedel, *Phil. Mag.*, 4, 1959, p. 180.
(4) W. Kohn et S. H. Vosko, *Phys. Rev.*, 119, 1960, p. 912.
(5) N. H. March et A. M. Murray, *Proc. Roy. Soc.*, A, 256, 1960, p. 400 et 261, 1961, p. 119.
(6) T. E. Faber, *Optical properties and electronic structure of metals and alloys*, Ed. F. Abelès, North Holland, Amsterdam, 1966.
(7) G. Busch et Y. Tieche, *Phys. Kond. Mater. Germany*, 1, 1963, p. 78.
(8) J.-L. Deplante, *Thèse d'État*, Paris, 1969.
(9) J.-L. Deplante, *Thèse de 3e cycle*, 1963.
(10) Yu. D. Naidich, V. N. Eremenko et L. F. Kirichenko, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 7, no 2, 1962, p. 170.
(11) E. Gebhardt et G. Wörwag, *Z. Metallkunde*, 42, 1951, p. 358.
(12) E. Gebhardt, M. Becker et S. Schäfer, *Z. Metallkunde*, 43, 1952, p. 292.
(13) E. Gebhardt, M. Becker et E. Trägner, *Z. Metallkunde*, 44, 1953, p. 379.
(14) V. N. Eremenko et M. I. Vasiliu, *Russian Metallurg.*, 2, 1965, p. 113.
(15) E. Gebhardt et S. Dorner, *Z. Metallkunde*, 42, 1951, p. 353.
(16) Sauerwald, *Conference of the properties of liquid metals.*
(17) E. Gebhardt, M. Becker et K. Köstlin, *Z. Metallkunde*, 47, 1956, p. 684.
(18) H. R. Thresh, *J. Inst. Metals*, 96, 1968, p. 308.
(19) O. J. Kleppa, M. Kaplan et C. E. Thalmayer, *J. Phys. Chem.*, 65, 1961, p. 843.
(20) E. Ubelacker et L. D. Lucas, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1622.
(21) O. J. Kleppa, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 1542.
(22) H. T. Greenaway, *J. Inst. Metals*, 74, 1947, p. 133.
(23) I. Lauermann et G. Metzger, *Z. Phys. Chem.*, 216, 1961, p. 37.
(24) T. Malmberg, *J. Inst. Metals*, 89, 1960-1961, p. 137.
(25) E. Gebhardt et K. Detering, *Z. Metallkunde*, 50, 1959, p. 379.
(26) O. Kubaschewski et J. A. Catterall, *Thermochemical data of alloys*, 1956, Pergamon Press, London.
(27) *The properties of liquid metals*, Edited by P. D. Adams, H. A. Davies et S. G. Epstein.
(28) F. K. Klein, *Dissertation Universität Saarbrücken*, 1967.

*Laboratoire
de Thermodynamique et Physicochimie
métallurgiques
associé au C. N. R. S.,
E.N.S.E.E.G.,
Domaine Universitaire,
38-Saint-Martin-d'Hères,
Isère.*

THERMODYNAMIQUE MÉTALLURGIQUE. — *Mesures calorimétriques de la chaleur de dissolution du gadolinium dans l'étain. Détermination de l'enthalpie de formation du composé défini* $GdSn_3$. Note (*) de M. ABDERRAHMAN BACHA, Mmes CATHERINE CHATILLON-COLINET, ANNICK PERCHERON et M. JEAN-CLAUDE MATHIEU, présentée par M. Georges Chaudron.

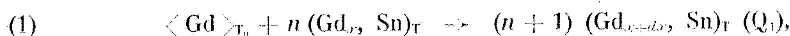
La chaleur de dissolution du gadolinium dans l'étain a été mesurée à 969 K. Elle a permis de déterminer l'enthalpie partielle limite du gadolinium à 969 K, $\Delta\overline{H}^{\infty}_{(Gd)} = -41,9$ kcal/at-g. La chaleur de dissolution du composé défini $GdSn_3$ qui cristallise dans le système cubique à faces centrées et dont le paramètre est de 4,676 Å, a été déterminée. On en déduit, en tenant compte de l'enthalpie partielle du gadolinium, sa chaleur de formation à 299,5 K, $\Delta H_f = -49,65$ kcal/mole.

Les résultats présentés sont obtenus selon la méthode et avec le calorimètre précédemment décrits [(1), (6)]. Le bain solvant est constitué de 1 at-g environ d'étain de titre supérieur à 99,97 %, préalablement désoxydé par fusion prolongée sous vide. Les dissolutions de gadolinium (99,9 %, « Michigan Chemical Corporation ») sont réalisées sous une pression de 10^{-6} Torr. Les additions sont effectuées à partir d'un sas thermostaté maintenu à la température $T_0 = 298,15$ K. Les étalonnages de l'appareil sont réalisés par additions successives au bain fondu de masses connues d'étain. La variation d'enthalpie de cet élément étant déduite de la compilation de Hultgren et coll. (2).

TABLEAU I

Série 1. T : 969 K		Série 2. T : 969 K	
$x_{Gd}.10^3$	$-Q_1$ (kcal.at-g^{-1})	$x_{Gd}.10^3$	$-Q_1$ (kcal.at-g^{-1})
0,368	34,98	0,979	34,76
1,265	35,13	1,768	35,54
2,299	33,74	2,550	34,15
3,283	34,16	3,957	33,85
4,209	34,41	4,740	35,42
5,172	35,20	5,706	34,50
6,229	36,37	8,363	36,90
7,423	35,91	9,156	37,98
8,503	34,55		
9,517	35,40		

Les effets thermiques mesurés, lors des dissolutions de gadolinium, rapportés à 1 at-g de soluté correspondent aux réactions.



(1) $\langle Gd \rangle_{T_0} + n\,(Gd_x, Sn)_T \rightarrow (n+1)\,(Gd_{x+dx}, Sn)_T\ (Q_1)$,

où la fraction atomique x varie entre 0 et 10^{-2}, la variation dx au cours d'une addition restant toujours très faible.

L'effet thermique mesuré Q_1 est la somme de la variation d'enthalpie du gadolinium de T_0 jusqu'à T et de sa chaleur de dissolution $\Delta\overline{H}_{\langle Gd \rangle}$ à la température T et pour la concentration $x + (dx/2)$. La variation d'enthalpie du gadolinium est également déduite des données de la compilation de Hultgren [3].

Une première série de mesures effectuées à 924 K conduit à une valeur de la chaleur $\Delta\overline{H}^{T}_{\langle Gd \rangle}$ de — 39,2 kcal. La vitesse de dissolution du gadolinium dans l'étain à cette température est lente et rend imprécise l'exploitation des thermogrammes, ce qui entraîne une dispersion importante des résultats. Par conséquent, deux série de mesures ont été effectuées à température plus élevée (969 K).

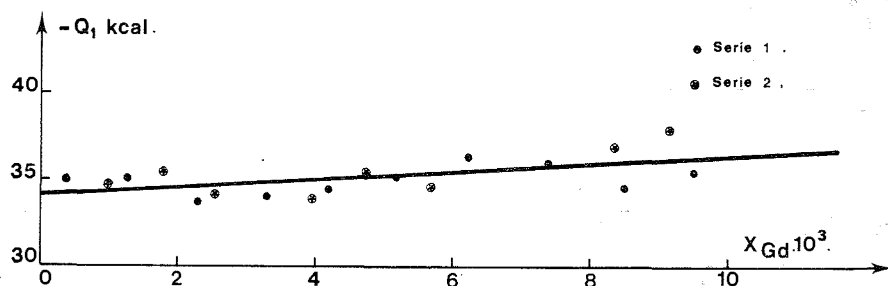


Fig. 1

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau I et la figure 1. Dans le domaine de concentration étudié, Q_1 peut être représentée avec une dispersion maximale de 5 %, par une droite d'équation

$$Q_1 = -34,15 - 225\, x_{\langle Gd \rangle} \quad \text{(kcal/at-g)}$$

dont les coefficients ont été déterminés par la méthode des moindres carrés.

La chaleur de dissolution du gadolinium à 969 K s'écrit alors :

$$\Delta\overline{H}^{969}_{\langle Gd \rangle} = \overline{H}^{969}_{(Gd)} - \overline{H}^{969}_{\langle Gd \rangle} = -38,9 - 225\, x_{Gd} \quad \text{(kcal/at-g)}.$$

En considérant le gadolinium comme un liquide sous-refroidi à 969 K, l'enthalpie partielle se traduit analytiquement par une droite d'équation

$$\Delta\overline{H}_{(Gd)} = -41,9 - 225\, x_{Gd} \quad \text{(kcal/at-g)}.$$

Nous en déduisons la valeur limite de l'enthalpie partielle :

$$\Delta\overline{H}^{\infty}_{(Gd)} = -41,9 \text{ kcal}$$

ainsi que le coefficient d'interaction enthalpique binaire

$$\eta^{Gd}_{Gd} = -225 \text{ kcal}.$$

Le composé défini étudié $GdSn_3$ a été préparé par cofusion des deux constituants dans un creuset de tantale et sous atmosphère d'argon. Le titre exact des échantillons est $GdSn_{2,99}$. Il cristallise dans le système cubique à faces centrées types $AuCu_3$, son paramètre déterminé sur un échantillon recuit trois jours à 780°C est de 4,676 Å. La stœchiométrie est vérifiée par examen micrographique et diffraction de rayons X. Les

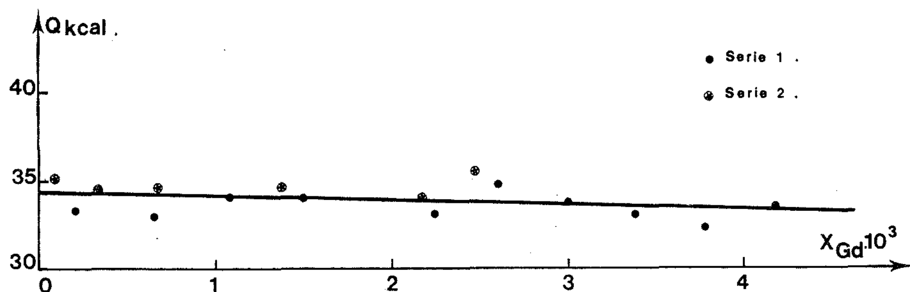


Fig. 2

échantillons sont manipulés en atmosphère d'argon en raison de leur grande oxydabilité. Deux séries de dissolutions ont été effectuées à 970K. Les effets thermiques mesurés correspondent aux réactions



(2) $$\langle GdSn_3 \rangle_{T_0} + n\,(Gd_x, Sn)_T \rightarrow (n+4)\,(Gd_{x+dx}, Sn)_T\ (Q).$$

Les valeurs de Q sont rassemblées dans le tableau II et sur la figure 2. Ces résultats peuvent être représentés, avec une dispersion maximale de 5 % par une droite d'équation $Q = 34{,}43 - 259\, x_{Gd}$ dont les coefficients numériques sont déterminés par la méthode des moindres carrés.

TABLEAU II

Série 1			Série 2		
x	Q	$-\Delta H_f$	x	Q	$-\Delta H_f$
0,204	33,39	48,71	0,090	35,12	50,42
0,651	33,00	48,42	0,329	34,48	49,83
1,083	34,13	49,65	0,676	34,58	50,01
1,490	34,12	49,74	1,374	34,56	50,147
2,236	33,09	48,88	2,169	34,09	49,86
2,597	34,67	50,53	2,470	35,47	51,30
3,006	33,75	49,70			
3,381	33,09	49,13			
3,783	32,23	48,36			
4,170	33,52	49,74			

$x = x_{Gd}\, 10^3$; Q et ΔH_f en kcal.mole^{-1}.

En tenant compte de la valeur de l'enthalpie de l'étain et après correction d'enthalpie pour ramener à la même température les réactions

envisagées, la combinaison des réactions (1) et (2) conduit à la chaleur de formation ΔH_f du composé $GdSn_3$ à la température $T_0 = 299,5$ K (tableau II). La valeur moyenne calculée à partir de seize déterminations, affectée de l'écart maximal est de $- 49,65 \pm 1,65$ kcal/mole. Comme nous l'avons déjà constaté dans plusieurs systèmes lanthanide-étain [([4]), ([5]), ([6])], les valeurs de l'enthalpie partielle du gadolinium dans l'étain et de la chaleur de formation du composé $GdSn_3$ sont négatives et très élevées. Ces grandeurs décroissent en valeur absolue en fonction du numéro atomique de la terre rare.

(*) Séance du 31 janvier 1972.

([1]) J. C. Mathieu, F. Durand et E. Bonnier, *Thermodynamics*, 1, Atomic Energy Agency, I. A. E. A., Vienne, 1966, p. 75.

([2]) R. Hultgren, R. L. Orr, P. D. Anderson et K. K. Kelley, *Selected values of thermodynamic properties of Metals and Alloys*, Wiley, New-York, 1963.

([3]) R. Hultgren, R. L. Orr et K. K. Kelley, Supplement to *Selected values of thermodynamic properties of Metals and Alloys*, University of California, Berkeley, California.

([4]) J. R. Guadagno, M. J. Pool, S. S. Shen et P. J. Spencer, *Trans. Metall. Soc. A. I. M. E.*, 242, 1968, p. 2013.

([5]) A. Percheron, J. C. Mathieu et F. Trombe, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 848.

([6]) C. Chatillon-Colinet, A. Percheron, J. C. Mathieu et J. C. Achard, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 473.

Laboratoire de Thermodynamique
et Physicochimie métallurgiques
associé au C. N. R. S.,
E.N.S.E.E.G.,
Domaine Universitaire,
38-*Saint-Martin-d'Hères, Isère*
et
Laboratoire des Terres rares
du Centre National
de la Recherche Scientifique,
1, *place Aristide-Briand,*
92-*Bellevue,*
Hauts-de-Seine.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la mise au point d'un mode opératoire permettant d'obtenir des terpolymères acryliques échangeurs d'ions.* Note (*) de MM. **François Henry** et **Henri Jullien**, présentée par M. Georges Champetier.

Grâce aux données cinétiques relatives aux copolymérisations de monomères acryliques, il a été possible de mettre au point un mode opératoire permettant d'obtenir une série de terpolymères échangeurs d'ions à taux de réticulation et à capacité d'échange constants. Ce mode opératoire se caractérise essentiellement par l'introduction graduelle des réactifs en fonction de leurs vitesses respectives de copolymérisation.

En vue d'étudier l'influence de la nature et de la longueur de la molécule de l'agent réticulant sur les phénomènes d'échange d'ions se produisant dans les résines acryliques généralement utilisées dans l'industrie des peintures et vernis, nous avons été amenés à effectuer la synthèse de terpolymères d'acide acrylique, d'acrylate de méthyle et de diacrylate de l'un des glycols suivant : éthanediol, propanediol-1.3, butanediol-1.4, pentanediol-1.5, hexanediol-1.6, cyclohexanediol-1.4, diéthylène-glycol, ainsi que du diacrylate d'hydroquinone. Ces différents diacrylates ont été préparés au préalable selon la méthode décrite dans une Note précédente [1].

Les terpolymérisations ont été effectuées en milieu benzénique, selon un mécanisme de polymérisation radicalaire, initié au moyen de l'azo-bis-isobutyronitrile. Pour comparer plus aisément les propriétés physico-chimiques des produits ainsi préparés, nous avons cherché à les obtenir avec un taux de réticulation et une capacité d'échange constants. Ces conditions particulières ont donc déterminé en partie les paramètres expérimentaux.

Considérations théoriques. — Ne disposant d'aucune indication sur la terpolymérisation de monomères acryliques, nous avons cherché, en première approximation, à préciser le mode opératoire à employer en utilisant les données actuellement connues sur les copolymérisations de l'acide acrylique, de l'acrylate de méthyle et du diméthacrylate d'éthylène-glycol. Nous avons donc calculé, pour chaque couple de ces trois monomères pris deux à deux, les rapports de réactivités r_1 et r_2 introduits par Alfrey et coll. [2], entre les constantes de vitesse d'homopolymérisation et de copolymérisation. Ces constantes de vitesse ont été obtenues au moyen de l'expression d'Alfrey et Price [3], à partir des valeurs connues du système Q, e pour les trois monomères considérés [4] (tableau I).

De l'examen de ce tableau, nous tirons les conclusions suivantes :

a. Pour le couple acide acrylique-diméthacrylate d'éthylène-glycol, r_1 et r_2 sont voisins et relativement proches de 1. Il s'ensuit que les cons-

TABLEAU I

	Acrylate de méthyle ($Q = 0,42$; $e = 0,60$)	Diméthacrylate d'éthylène-glycol ($Q = 0,88$; $e = 0,24$)
Acide acrylique ($Q = 1,15$; $e = 0,77$	$r_1 = 2,518$ $r_2 = 0,385$	$r_1 = 0,867$ $r_2 = 0,864$
Diméthacrylate d'éthylène-glycol ($Q = 0,88$; $e = 0,24$)	$r_1 = 2,28$ $r_2 = 0,384$	– –

tantes de vitesse sont sensiblement égales et que l'insertion des motifs monomères dans le copolymère est statistique. L'acide acrylique copolymérise bien avec le réticulant.

b. Dans les deux autres cas, r_1 et r_2 sont très différents, et l'homopolymérisation, soit de l'acide acrylique, soit du diméthacrylate est plus rapide que la copolymérisation avec l'acrylate de méthyle.

En conséquence, dans le cas d'une terpolymérisation de ces trois constituants, l'acrylate de méthyle sera beaucoup plus lent à réagir que les deux autres monomères, et beaucoup plus difficile à insérer dans le terpolymère.

Ces considérations théoriques, qui ne tiennent compte ni du milieu réactionnel ni des effets stériques sur les monomères, ont guidé la mise au point du mode opératoire décrit ci-après.

MODE OPÉRATOIRE. — Ayant choisi la capacité d'échange (6 méquiv/g) et le taux de réticulation (2 % en mole) des terpolymères, nous avons exprimé, pour une masse a en grammes d'agent réticulant, les volumes correspondants d'acide acrylique et d'acrylate de méthyle devant entrer en réaction. Donc, si a est la quantité de réticulant de masse moléculaire M introduit :

$$V_{\text{acide acrylique}} = 1600 \frac{a}{M} + 0,38\,a \quad (\text{en cm}^3)$$

et

$$V_{\text{acrylate de méthyle}} = 2\,317 \frac{a}{M} - 0,50\,a \quad (\text{en cm}^3).$$

La réaction de terpolymérisation est effectuée dans un réacteur à double enveloppe de verre, maintenu à une température constante de 60°C, et mis à l'abri de l'oxygène et de l'humidité par circulation d'un courant d'azote sec, sous agitation constante.

Dans ce réacteur est introduite une solution d'acrylate de méthyle dans du benzène, avec de l'azobis-isobutyronitrile (environ 0,5 % du poids total des monomère) pour lequel $t_{1/2} = 22$ h à 20°C.

Dans deux ampoules à brome différentes sont stockés :

— le volume correspondant d'acide acrylique, en solution dans 100 cm³ de benzène;

— le volume de réticulant, également dans 100 cm³ de benzène.

Quand la température atteint 40°, la solution de diacrylate est introduite goutte à goutte en 1 h environ, puis à 60° la solution d'acide acrylique est versée très lentement en 6 h environ.

Le mélange réactionnel est ainsi agité pendant 24 h à 60°. Au cours de sa formation, le terpolymère précipite. Il est donc ensuite filtré, et subit une extraction au benzène, puis à l'eau distillée de façon à éliminer l'excès éventuel d'acrylate de méthyle et d'acide acrylique ainsi que les homopolymères qui auraient pu se former. Enfin le terpolymère est séché à l'étuve à 60°. En outre, les solvants de réaction et de lavage sont évaporés, ce qui permet de peser le résidu des produits n'entrant pas en terpolymérisation.

Résultats obtenus. — A partir des analyses suivantes, effectuées sur les terpolymères préparés :

1° analyse élémentaire (carbone, hydrogène, oxygène);

2° dosage d'humidité (par gravimétrie);

3° mesure de la capacité d'échange (par saturation au moyen d'une solution de soude 0,1 N de chaque résine mise en suspension dans l'eau) et en tenant compte du rendement de la terpolymérisation, déterminé par l'analyse des produits non terpolymérisés, nous pouvons dresser le tableau des résultats :

Tableau II

Diacrylate de	Terpolymères Bét (%)	Humidité (%)	Conversion (%)	Analyse élémentaire	C %	H %	O %	(*)
Éthylène-glycol....	2,10	1,77	90	Calc. :	53,20	6,62	40,21	6,15
				Tr. :	53,74	6,41	38,85	
Propane-diol.......	2,46	2,22	83	Calc. :	53,57	6,29	40,13	6,35
				Tr. :	53,91	6,41	39,67	
Butane-diol........	2,41	3,38	95	Calc. :	52,87	6,39	40,52	6,35
				Tr. :	53,92	6,43	39,65	
Pentane-diol.......	2,27	3,39	88	Calc. :	53,80	6,24	40,03	6,61
				Tr. :	54,45	6,54	39,01	
Hexane-diol.......	1,75	2,28	82	Calc. :	54,50	6,39	39,41	6,69
				Tr. :	54,47	6,57	38,95	
Diéthylène-glycol...	1,53	3,19	93	Calc. :	54,38	6,42	39,20	6,17
				Tr. :	53,64	6,44	39,91	
Cyclohexane-diol...	2,45	8,18	73	Calc. :	54,81	6,45	39,21	7,24
				Tr. :	54,83	6,03	38,71	
Hydroquinone.....	2,45	3,72	81	Calc. :	54,69	5,90	39,31	7,21
				Tr. :	55,01	6,01	38,97	

(*) Capacité d'échange (méquiv/g)

Conclusion. — Le but recherché était d'effectuer la synthèse de résines acryliques échangeuses d'ions, de capacité d'échange et de taux de réticulation sensiblement constants, différenciées uniquement par la longueur de la chaîne de l'agent de réticulation.

A l'aide des données cinétiques sur la copolymérisation dont nous disposions, nous avons pu effectuer la synthèse des terpolymères d'acide acrylique, d'acrylate de méthyle et de divers diacrylates, répondant sensiblement aux conditions que nous nous étions fixées.

Ainsi que nous l'attendions, les écarts observés sont imputables à l'acrylate de méthyle, plus lent à entrer en terpolymérisation que les deux autres monomères.

En bref, les résultats obtenus justifient le mode opératoire employé, à savoir une introduction graduelle des réactifs en fonction de leurs vitesses respectives de copolymérisation, évaluées suivant les rapports de réactivité donnés par Alfrey et coll.

(*) Séance du 31 janvier 1972.

(1) F. Henry et H. Jullien, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 639.
(2) T. Alfrey, F. R. Mayo et F. T. Wall, *J. Polym. Sci.*, 1, 1946, p. 581.
(3) T. Alfrey et C. C. Price, *J. Polym. Sci.*, 2, 1947, p. 101.
(4) J. Brandrup et E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, Interscience Publishers, New-York, 1966.

Laboratoire
de Chimie macromoléculaire appliquée
du C. N. R. S.,
2, rue Henry-Dunant,
94-Thiais,
Val-de-Marne.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polymérisation de monomères complexés. Influence du solvant sur la copolymérisation alternée de styrène et d'acrylonitrile.* Note (*) de MM. **Bernard Cerciat**, **Dominique Moutin** et **Gérard Riess**, présentée par Georges Champetier.

La formation de complexes entre l'acrylonitrile et le chlorure de zinc a été étudiée par spectroscopie infrarouge dans différents solvants et en particulier dans le THF. Suivant la nature du solvant, la copolymérisation de ces complexes avec le styrène peut conduire à des copolymères alternés ou statistiques. Le rendement en copolymère alterné est maximal, pour une concentration déterminée de THF dans la solution.

La polymérisation d'un complexe par transfert de charge ($D^{+}\ldots A^{-}$), formé par un monomère donneur D et un monomère accepteur A, conduit à un copolymère alterné du type — D A D A D A — [(1) à (4)].

Différents auteurs [(5), (6), (7)] ont montré que le caractère accepteur d'un des comonomères peut être renforcé par un halogenure de métal (MX), qui facilite la formation du complexe polymérisable ($D^{+}\ldots A^{-} \rightarrow MX$). Un tel complexe est constitué par le système styrène-acrylonitrile-$ZnCl_2$, qui permet d'obtenir des copolymères alternés styrène-acrylonitrile (S-AN). Pour un tel système, nous avons étudié l'influence du solvant, et notamment de solvants donneurs, sur le déroulement de la polymérisation et sur la structure des copolymères obtenus.

Influence de la nature du solvant. — Les complexes entre $ZnCl_2$ et AN sont mis en évidence par spectroscopie infrarouge. Par suite de la formation d'un coordinat du type σ :



$$CH_2{=}CH{-}CN + ZnCl_2 \rightleftharpoons CH_2{=}CH{-}CN \rightarrow ZnCl_2,$$

il apparait en plus du pic —CN, une absorption correspondant au groupe nitrile complexé (8). Dans le tableau I, on donne les caractéristiques de ces bandes d'absorption en fonction de la nature du solvant.

Tableau I

Solvant utilisé	Longueur d'onde d'absorption du groupe C≡N ν_1 (cm^{-1})	C≡N → $ZnCl_2$ ν_2 (cm^{-1})	$\Delta\nu = \nu_1 - \nu_2$ (cm^{-1})
Benzène	2 231	2 278	47
Chloroforme	2 233	2 278	45
Chlorobenzène	2 232	2 277	45
THF	2 231	2 285	54
Butanone	2 231	2 286	55

On constate également que la bande d'absorption correspondant au groupe — $C \equiv N \rightarrow ZnCl_2$ est intense dans le cas du toluène, chlorobenzène et chloroforme, par contre elle est faible en opérant avec un excès de THF ou de butanone. Donc en présence de solvants donneurs (THF, butanone, etc.) le complexe par transfert de charge se forme de préférence entre $ZnCl_2$ et ces solvants.

En copolymérisant ce complexe avec le styrène, on obtient dans les conditions opératoires indiquées les résultats donnés par le tableau II, la structure du copolymère étant déterminée par RMN [8].

TABLEAU II

Nature du solvant	Taux de conversion (%)	Composition molaire du copolymère AN/Styrène (%)	Structure du copolymère
Benzène	55	49/51	Alterné
Chlorobenzène	42	49/51	»
THF	30	40/60	Statistique
Butanone (MEC)	30	40/60	»

Conditions de polymérisation : température, 60°; durée, 20 h; $[ZnCl_2]/[AN] = 0,1$; $[S]/[AN] = 1$; taux de peroxyde de benzoyle, 5.10^{-3} mole/l.

En accord avec l'étude spectroscopique sur les solutions de complexe, on constate que les copolymères équimoléculaires et de structure alternée sont uniquement obtenus dans les solvants non donneurs d'électrons. Par contre, en présence d'un excès de THF ou de MEC, on obtient avec un rendement plus faible des copolymères statistiques dont la composition est conforme aux valeurs données par la littérature [9].

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN SOLVANT DONNEUR (THF). — En étudiant par spectroscopie infrarouge le taux de complexation donné par le rapport

$$R = \frac{\text{intensité du pic CN} \rightarrow ZnCl_2}{\text{intensité du pic CN}}$$

en fonction de la teneur en THF dans le benzène, on obtient à 20° les valeurs données par le tableau III.

TABLEAU III

THF/benzène (% volume)	0	0,66	1,67	2,34	3,34	4	6,66	10	167
R	1,22	1,00	1,08	1,10	1,19	**1,44**	0,82	0,85	0,61

Au vu de ces résultats, il apparait un maximum de concentration en complexe $AN \rightarrow ZnCl_2$.

En considérant les quatre équilibres de complexation pour le système AN, THF, $ZnCl_2$:

(1) $AN + ZnCl_2 \rightleftharpoons AN \rightarrow ZnCl_2$ (10),

(2) $AN \rightarrow ZnCl_2 + AN \rightleftharpoons AN \rightarrow ZnCl_2 \leftarrow AN$ (10),

(3) $AN + ZnCl_2 + THF \rightleftharpoons AN \rightarrow ZnCl_2 \leftarrow THF$,

(4) $2\,THF + ZnCl_2 \rightleftharpoons THF \rightarrow ZnCl_2 \leftarrow THF$,

on peut admettre, du fait que le THF est plus donneur d'électron que l'acrylonitrile (11), que la réaction (3) est favorisée au détriment de la réaction (2), pour les concentrations relativement faibles en THF. Par contre aux fortes concentrations en THF, on peut s'attendre à une prépondérance de la forme complexée $THF \rightarrow ZnCl_2 \leftarrow THF$ [équilibre (4)].

L'existence d'un maximum de forme complexée, se retrouve par ailleurs en effectuant la copolymérisation du complexe $AN \rightarrow ZnCl_2$ avec le styrène dans des mélanges benzène-THF, à des teneurs croissantes en THF (tableau IV)

TABLEAU IV

THF/benzène (% volume)	Taux de conversion (%)	Composition molaire AN/Styrène	Structure du copolymère
0	28	49/51	Alterné
0,6	48	49/51	»
0,96	40	51/49	»
1,6	38	51/49	»
2,4	33	49/51	»
3,2	13	49/51	»

Conditions de polymérisation : température, 45°; durée, 16 h; $[ZnCl_2]/[AN] = 0,1$; $[\text{styrène}]/[AN] = 1$; taux de peroxyde de benzoyle, 5.10^{-3} mole/l.

Dans ces essais de copolymérisation, on retrouve un maximum de taux de conversion pour le copolymère alterné en fonction de la concentration en THF, ce qui confirme les essais spectroscopiques. La différence qui existe entre les deux valeurs du maximum peut être attribuée au changement des conditions de température entre l'étude infrarouge et les essais de copolymérisation.

Il apparait par conséquent que la vitesse de formation des copolymères styrène-acrylonitrile et leur structure peut être réglée par addition de solvants donneurs d'électrons tel que le THF.

Note. — Ce travail a été présenté partiellement par D. Moutin en vue de l'obtention du D. E. A. de Chimie physique macromoléculaire (Strasbourg, juin 1970).

(*) Séance du 7 février 1972.

(1) N. G. Gaylord, *J. Polymer. Sci.*, C, 31, 1970, p. 247.
(2) N. G. Gaylord et B. K. Patnaike, *J. Polymer. Sci.*, B, 8, 1970, p. 401.
(3) W. G. Barb, *Proc. Roy. Soc.* (London), A, 212, 1952, p. 66 et 177.

(4) Y. Nakayama, K. Hayashi et S. K. Okamura, *J. Macromol. Sci. Chem.*, A, 2, 1968, p. 701.
(5) M. Imoto, T. Otsu et S. Shimizu, *Makromol. Chem.*, 65, 1963, p. 174-194.
(6) C. H. Bamford, S. Brunnby et R. P. Wayne, *Nature* (London), 209, 1966, p. 292.
(7) C. H. Bamford, A. D. Jenkins et R. Johnston, *Proc. Roy. Soc.*, A, 241, 1957, p. 364.
(8) T. Ikegami et H. Hirai, *J. Polymer. Sci.*, A, 1, 1970, p. 195-208.
(9) I. Hayashi, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 67, 1964, p. 258.
(10) N. G. Gaylord et H. Antropiusova, *Macromolecules*, 2 (4), 1969, p. 442-443.
(11) V. Gutman et U. Mayer, *Rev. Chim. min.*, 8, 1971, p. 429.

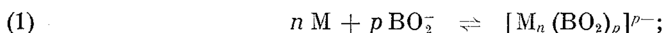
Laboratoire
de Chimie macromoléculaire « Plastiques »,
École Supérieure de Chimie
de Mulhouse,
3, *rue A.-Werner,*
68-*Mulhouse, Haut-Rhin.*

 C. R. Acad. Sc. Paris, t. 274 (14 février 1972)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Réaction mannitol-borax. Étude chromatographique de l'équilibre.* Note (*) de Mlle **Yvette Wormser**, présentée par M. Gaston Charlot.

Les conditions de l'équilibre entre mannitol et ion BO_2^- sont recherchées par chromatographie du mannitol sur gel « Sephadex » en présence de différentes concentrations de métaborate, le borax étant employé comme éluant. Le remplacement d'un maximum ou d'un minimum par un palier correspond à l'équilibre avec la concentration en BO_2^- de l'éluant utilisé. La formation de l'ion $(MBO_2)^-$ (M représentant la molécule de mannitol) est démontrée dans cette réaction.

Dans une Note précédente [1], l'étude chromatographique sur gel de dextrane « Sephadex » a montré que la réaction entre le mannitol et le borax est de la forme



(1) $$n\,\mathrm{M} + p\,\mathrm{BO_2^-} \rightleftharpoons [\mathrm{M}_n(\mathrm{BO_2})_p]^{p-};$$

l'interprétation du processus qui a été donnée permet de prévoir qu'une addition de métaborate à la solution de mannitol injectée devrait aboutir à empêcher l'appauvrissement en métaborate de la colonne, c'est-à-dire l'apparition du minimum de conductibilité. C'est en effet ce que montre la figure, qui représente à titre d'exemple la conductibilité au cours de l'élution, pour une injection de 0,4 ml de mannitol 0,25 M, en présence de différentes concentrations de $NaBO_2$, l'éluant étant une solution de borax de concentration C = 0,05 at-g de bore par litre.

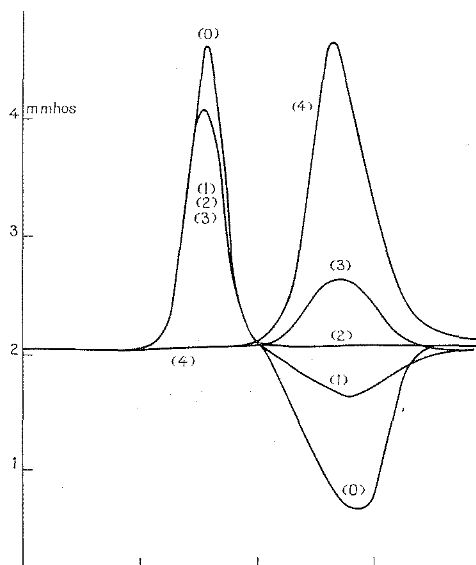
La courbe (1) correspond, comme la courbe (0) sans addition de $NaBO_2$, à une consommation de métaborate au cours de la migration du mannitol dans la colonne, d'où apparition du minimum déjà observé.

La courbe (3) au contraire correspond à une injection en présence d'une concentration en $NaBO_2$ trop forte par rapport à l'équilibre avec la concentration en BO_2^- de l'éluant, d'où apparition d'un maximum à la place du minimum de la zone II observé jusqu'ici.

On peut vérifier que la position de ce maximum correspond bien au volume d'élution de $NaBO_2$ en faisant une injection de $NaBO_2$ sans mannitol [courbe (4)].

Par extrapolation des concentrations correspondant aux courbes (1) et (3), on peut prévoir la concentration en $NaBO_2$ pour laquelle, au lieu d'un maximum ou d'un minimum, on obtiendra un palier dans la zone II : la courbe (2) (concentration en $NaBO_2$ = 0,175 M) présente en effet ce palier; pour cet essai, on peut donc dire que la concentration en BO_2^- libre dans l'échantillon injecté est celle de l'éluant, c'est-à-dire ici de 0,025 M, soit 1/2 C.

Le palier correspondant aux conditions d'équilibre avec l'éluant a été déterminé pour différentes concentrations en borax et en mannitol; on a vérifié également, en opérant avec une colonne deux fois plus longue, que le palier était obtenu pour les mêmes concentrations, ce qui prouve que l'équilibre était effectivement obtenu dans les deux colonnes. On a



(0) 0,4 ml mannitol 0,25 M;
(1) » » » + $NaBO_2$ 0,125 M;
(2) » » » + » 0,175 M;
(3) » » » + » 0,25 M;
(4) » $NaBO_2$ 0,25 M.

contrôlé d'autre part que la diminution de pH constatée au moment de l'apparition du minimum de conductibilité est supprimée.

Le tableau représente les résultats obtenus, correspondant à des solutions de mannitol de concentration C_M en équilibre avec une concentration C de borax employé comme éluant, l'équilibre étant assuré par une concentration C_{NaBO_2} de métaborate (palier obtenu pour des colonnes de $0{,}9 \times 15$ cm et $0{,}9 \times 30$ cm).

On a calculé sur ce tableau le rapport R entre les concentrations en $NaBO_2$ et en mannitol relatives à l'équilibre en question. On constate que ce rapport est constant pour une concentration en borax donnée, quelle que soit la concentration du mannitol.

On peut montrer que ce résultat ne s'accorde avec la formule $[M_n (BO_2)_p]^{p-}$ que pour $n = 1$. En effet appelons X la concentration du

complexe formé et M et B les concentrations en mannitol et en ion BO_2^- libres; la constante d'équilibre relative à la réaction (1) peut s'écrire, en confondant en première approximation les activités et les concentrations :

$$K = \frac{X}{M^n B^p},$$

d'où, pour une concentration donnée B :

$$X = k\,M^n,$$

où k est une constante. On a, d'autre part,

$$R = \frac{p\,X}{M + n\,X},$$

d'où on tire

$$R = \frac{pk\,M^n}{M + nk\,M^n} = \frac{pk\,M^{n-1}}{1 + nk\,M^{n-1}}.$$

Pour que R soit constant quel que soit M, il faut que $n = 1$, c'est-à-dire que le complexe soit de la forme $[M\,(BO_2)_p]$.

TABLEAU

C	C_M	C_{NaBO_2}	R
0,02	0,25	0,142	0,568
0,05	0,05	0,034	0,68
0,05	0,1	0,0875	0,70
0,05	0,25	0,175	0,70
0,05	0,5	0,35	0,70
0,1	0,25	0,207	0,83
0,1	0,5	0,42	0,84
0,2	0,25	0,25	1
0,2	0,5	0,5	1

Ce résultat s'étend à la formation de plusieurs complexes; par exemple pour deux complexes X et X' de formule $[M\,(BO_2)_p]$ et $[M\,(BO_2)_{p'}]$ on a, pour une concentration en BO_2^- libre donnée :

$$X = k.M; \qquad X' = k'.M.$$

Le rapport R est ici :

$$R = \frac{p\,X + p'\,X'}{M + X + X'} = \frac{pk + p'\,k'}{1 + k + k'}.$$

On voit donc que la relation observée reste valable dans ces conditions.

On peut calculer que les résultats du tableau précédent s'accordent assez bien avec la présence d'un seul complexe de formule $[M\,(BO_2)]^-$, avec une constante de stabilité $K = 100$.

Pour la concentration la plus élevée en borax cependant (0,2 at de bore par l), on n'observe plus un équilibre entre le mannitol et l'ion BO_2^-, mais le mannitol est intégralement transformé en complexe (R = 1). Ce résultat peut s'attribuer à une polymérisation de $[M(BO_2)]^-$; en effet, la présence d'un complexe de formule $[M_2(BO_2)_2]^{2-}$ a été démontrée par voie cryoscopique pour des concentrations de cet ordre (2).

(*) Séance du 24 janvier 1972.
(1) *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 605.
(2) P. Souchay et Lourijsen, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1956, p. 893.

Laboratoire de Chimie IV bis,
Tour 54-55,
Université de Paris VI,
11, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris*, 5e.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la formation de complexes à partir du trifluorure monoxyde de chlore et du pentafluorure de phosphore ou du pentafluorure d'uranium.* Note (*) de M. **Roland Bougon**, présentée par M. Francis Perrin.

Deux nouveaux complexes du $ClOF_3$ ont été préparés par réaction avec PF_5 ou UF_5. La spectroscopie révèle qu'ils ont les structures ioniques respectives : $ClOF_2^+ PF_6^-$ et $ClOF_2^+ UF_6^-$.

Poursuivant l'étude des réactions du $ClOF_3$ [(1), (2)] avec les acides de Lewis, nous avons isolé deux nouveaux complexes : Le difluoromonoxychlore (V) hexafluorophosphate $ClOF_2^+ PF_6^-$ et le difluoromonoxychlore (V) hexafluorouranate $ClOF_2^+ UF_6^-$.

1. Synthèse. — *a. Complexe avec le pentafluorure d'uranium.* — HF anhydre est distillé et recueilli sur β UF_5 contenu dans un tube en KelF (polymère du monochlorotrifluoréthylène).

Un excès de $ClOF_3$ par rapport à la quantité nécessaire pour obtenir une réaction mole pour mole est introduit par condensation.

Au réchauffage, la « solubilisation » de UF_5 se produit et la solution prend la couleur bleu-vert de l'ion UF_6^- en solution (3). HF et l'excès de $ClOF_3$ sont évaporés, des petits cristaux bleu-vert se forment, et par prolongation du pompage une poudre vert clair subsiste.

b. Complexe avec le pentafluorure de phosphore. — Le même procédé est utilisé, sauf pour l'introduction de PF_5 qui se fait par distillation. Le solide blanc obtenu, fut également préparé en l'absence de HF, mais la différence de volatilité des constituants réactionnels rend la réaction moins contrôlable en l'absence de solvant.

2. Spectres Raman. — Ces composés sont très réactifs, en essayant de les mélanger à l'huile paraffinique nujol, nous avons obtenu une combustion instantanée de celui-ci.

Cette réactivité rend difficile l'obtention de spectres dans l'infrarouge, puisque ou le nujol ou les fenêtres en chlorure d'argent sont susceptibles de réagir avec ces produits. Par contre, la spectroscopie Raman ne présente pas ces difficultés, puisque les produits, purs ou en solution fluorhydrique peuvent être contenus dans des petits tubes en KelF, matière apparemment inerte vis-à-vis de ces complexes.

Les spectres de diffusion Raman, ont été réalisés avec le spectrophotomètre « Coderg PHO », la source excitatrice étant le laser « Spectra-Physics » modèle 125 A (hélium-néon, raie à 6 328 Å) ou modèle 165 (argon ionisé, raies à 4 880 et 5 145 Å).

TABLEAU I

Valeurs des vibrations de l'ion $ClOF_2^+$, *observées en présence des acides de Lewis* PF_5 *et* UF_5.

Complexe étudié		Vibrations de $ClOF_2^+$ (Symétrie C_s) (cm^{-1}) ν_1 (A′)*	ν_2 (A′)	ν_3 (A′)	ν_4 (A′)	ν_5 (A″)	ν_6 (A″)
PF_5, $ClOF_3$	I......	1328 / 1341	745	514	405	721	388
	II.....	1325 / 1334	740	511	403	713	380
UF_5, $ClOF_3$	I......	1323 / 1334	739	511	403	716	387
	II.....	1316 / 1326	731	520	399	713	383

(*) Deux fréquences correspondant aux vibrations $^{35}Cl—O$ et $^{37}Cl—O$.
I : spectre de la solution fluorhydrique; II : spectre du solide.

TABLEAU II

Valeurs des vibrations des anions actives en diffusion Raman, observées en présence de la base de Lewis $ClOF_3$

Complexe étudié		Vibrations actives en Raman (Symétrie O_h) (cm^{-1}) ν_1 (A_{1g})	ν_2 (E_g)	ν_5 (F_{2g})
PF_5, $ClOF_3$	I...........	n. o.	561	475
	II...........	751 (ép.)	553 / 568	474
UF_5, $ClOF_3$	I...........	627	n. o.	190
	II...........	626	427	208

I : spectre de la solution fluorhydrique; II : spectre du solide; n. o. : vibration non observée; ép. : épaulement.

Pour le complexe de l'uranium, la zone d'absorption de l'échantillon n'autorisait pour lumière excitatrice que les raies à 4 880 et 5 145 Å du laser à argon ionisé.

Les tableaux I et II résument l'ensemble des résultats obtenus respectivement pour le cation $ClOF_2^+$ d'une part et les anions PF_6^- et UF_6^- d'autre part.

Remarques. — *a.* La non-observation de certaines vibrations normalement actives en Raman peut être due à plusieurs raisons : soit à une coïncidence, c'est le cas de ν_1 de PF_6^- en solution, confondue avec ν_2 de $ClOF_2^+$; soit à une faible intensité, cas de ν_2 de UF_6^- en solution.

b. On note une levée de dégénérescence pour ν_2 de PF_6^- vraisemblablement due à un abaissement de symétrie dans le cristal. Un éventuel dédoublement

de ν_2 de UF_6^- pourrait se trouver masqué par une raie parasite du KelF à 450 cm^{-1}.

c. L'indexation des raies Raman de PF_6^- est donnée conformément à la référence ([4]).

d. A l'état solide le complexe du phosphore présente une bande à 205 cm^{-1} probablement due à une vibration externe.

3. Observations particulières. — *a.* Concernant le complexe avec le pentafluorure d'uranium : La stabilité de ce composé semble limitée, en effet, la solution fluorhydrique évolue lentement à la température ambiante avec production de UF_6. D'autre part à l'état solide, l'énergie thermique apportée par le laser à argon ionisé (réglé vers 600 mW) est suffisante au niveau de l'échantillon pour que celui-ci se décompose partiellement avec production de UF_6.

b. Concernant le complexe avec le pentafluorure de phosphore. Le spectre de résonance magnétique nucléaire du F^{19} réalisé sur la solution fluorhydrique à 35°C avec le spectromètre « Varian T 60 » à 56,4 MHz présente par rapport à CCl_3F pris comme référence externe :

1° Un doublet attribuable ([5]) à l'ion PF_6^-, le centre de gravité de ce doublet est à $+ 74{,}5.10^{-6}$ et la constante de couplage ν_{P-F} mesurée est de 730 Hz.

2° Une raie à $+ 105.10^{-6}$ qui pourrait correspondre à un échange de fluor entre $ClOF_2^+$ et HF. Cette interprétation doit être confirmée par une étude plus détaillée, notamment en fonction de la température.

Le $ClOF_3$ a été préparé par M. Isabey et l'enregistrement du spectre RMN réalisé par Mme Roux et M. Michel.

c. Concernant le cation $ClOF_2^+$: notre attention a été attirée par Christe ([6]) sur la possibilité d'une inversion dans notre attribution des vibrations ν_4 et ν_6. Les mesures de polarisation que nous entreprenons devraient permettre l'attribution correcte des fréquences correspondantes.

(*) Séance du 10 janvier 1972.

([1]) *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1366.
([2]) *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 415.
([3]) G. D. Sturgeon, R. A. Penneman, F. H. Kruse et L. B. Asprey, *Inorg. Chem.*, 4, 1965, p. 748.
([4]) G. M. Begun et A. C. Rutenberg, *Inorg. Chem.*, 6, 1967, p. 2212.
([5]) E. L. Muetterties et W. D. Phillips, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 1084.
([6]) K. O. Christe, Communication privée.

C. E. A., Division de Chimie,
D. G. I., B. P. n° 2,
91-*Gif-sur-Yvette, Essonne.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Cinétique de l'oxydation du sodium liquide par le dioxyde de soufre anhydre.* Note (*) de MM. **Philippe Touzain**, **Férid Ayedi** et **Jean Besson**, présentée par M. Georges Champetier.

La vitesse d'oxydation du sodium liquide par le dioxyde de soufre anhydre est suivie par manométrie aux températures comprises entre 110 et 200°C. La réaction suit une loi logarithmique. L'énergie d'activation de cette réaction est de 23 kcal.mole^{-1}. Aucune influence de la pression du gaz n'est observée dans l'intervalle 50 à 500 Torr. Le produit obtenu contient entre autres du sulfure de sodium.

Les études concernant l'oxydation des métaux alcalins par le dioxyde de soufre sont peu nombreuses et plus le souvent seulement qualitatives.

Pour le sodium solide cette réaction semble presque nulle ([1]) ou tout au moins peu rapide ([2]). Le produit obtenu serait en partie du sulfure ([2]). Le dioxyde de soufre se fixe cependant plus aisément sur l'amalgame de sodium [([3]), ([4]), ([5])] en donnant dans un premier stade de la réaction ([5]) le tétraoxodisulfate (III) de disodium $Na_2S_2O_4$ (ou dithionite).

Par contre, l'oxydation du sodium à l'état liquide par le dioxyde de soufre serait explosive et donnerait naissance à un mélange sulfite-sulfate de sodium ([1]) ou sulfure-sulfate ([6]). Enfin, Bawn et Evans ([7]) ont étudié la cinétique de la réaction en phase gazeuse ($t = 238$°C), mais il s'agit alors d'une réaction homogène.

L'absence de données quantitatives sur la réaction hétérogène nous a conduits à en reprendre l'étude cinétique.

La vitesse de la réaction est suivie par manométrie. Un four maintient à la température désirée un petit ballon dans lequel le sodium a été distillé selon une technique déjà décrite ([8]). Le dioxyde de soufre (99,98 % de pureté) est soigneusement desséché avant utilisation par barbotage dans un oléum à 20 % de trioxyde de soufre refroidi à 0°C. La variation de sa pression durant l'expérience est déterminée à l'aide d'un manomètre à mercure.

Dans ces conditions, la réaction gaz-métal s'est révélée très lente, même avec le sodium liquide pour lequel nous n'avons pas observé d'inflammation. Malgré la lenteur de cette réaction (à 200°C et au bout de 2 000 mn de réaction, la couche formée n'a qu'une dizaine de microns d'épaisseur), l'appareil décrit ci-dessus permet de suivre la cinétique d'oxydation du sodium liquide. Il n'en est pas de même sur le sodium solide car la sensibilité de l'appareil n'est alors plus suffisante. Nous avons donc travaillé dans le domaine de températures et de pressions suivant : 110 à 220°C et 50 à 500 Torr.

Le produit gris obtenu dans ces conditions expérimentales est analysé aux rayons X par la méthode Debye-Scherrer.

Le sodium à l'état métallique est naturellement présent en quantité importante étant donné la faible épaisseur de substance obtenue à sa surface.

On décèle également la présence d'un peu d'hydroxyde de sodium qui se forme au cours de la manipulation du produit bien que celle-ci soit effectuée dans une boîte à gants sous argon soigneusement desséché.

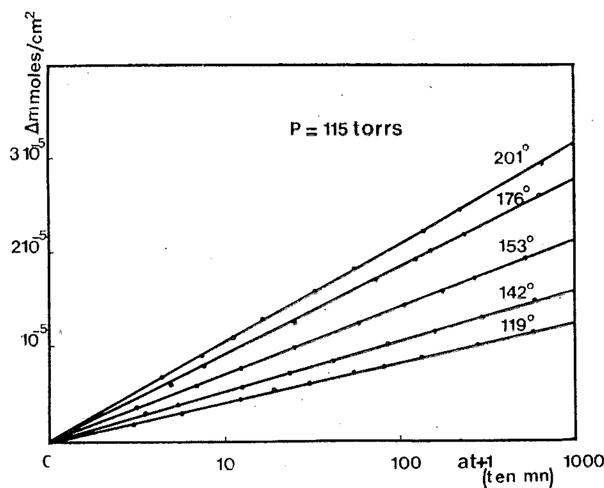


Fig. 1

Les autres raies appartiennent aux produits formés. Il semble que l'on soit en présence du sulfure Na_2S et peut-être de dithionite ou de sulfate. Quelques raies restent indéterminées.

Dans le domaine de températures et de pressions étudié, les courbes cinétiques expérimentales (*fig.* 1) peuvent être représentées par la relation

$$\Delta m = k \log (at + 1),$$

Δm étant la consommation de SO_2 en moles par centimètre carré de surface de sodium, t le temps en minutes, k et a des constantes dont les valeurs sont reportées dans le tableau I.

TABLEAU I

T (°C).........	119	142	153	176	201
k (10^{-5} moles.cm^{-2})......	0,414	0,533	0,714	0,916	1,050
a (mn^{-1})................	0,155	0,171	0,200	0,400	0,426

La constante k suit la loi d'Arrhenius (*fig.* 2). L'énergie d'activation correspondante est évaluée à 4,6 kcal.mole^{-1}. Il en est de même de la vitesse $v = d\,\Delta m/dt$ évaluée (à avancement constant) pour trois valeurs de Δm. L'énergie d'activation de la réaction est de 23 ± 2 kcal.mole^{-1} (*fig.* 2).

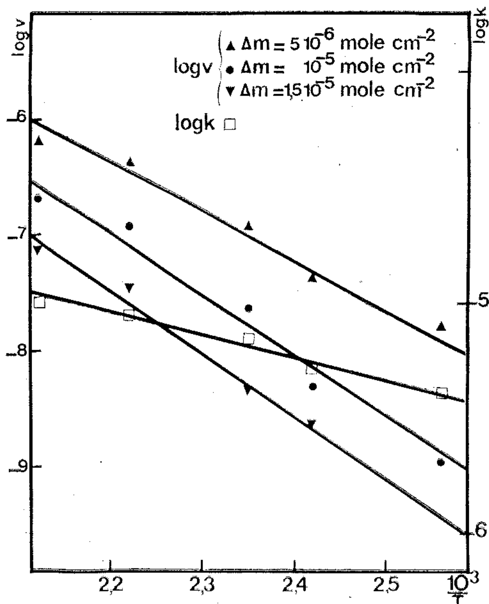


Fig. 2

Nous avons étudié, à la température de 153°C, l'influence de la pression du dioxyde de soufre sur la vitesse de la réaction. Les résultats sont consignés sur le tableau II. Il apparaît nettement qu'entre 50 et 500 Torr, il n'y a pas d'influence de la pression sur la vitesse de réaction.

TABLEAU II

P (Torr)	59	115	206	300	434	510
k (10^{-5} moles.cm^{-2})	0,712	0,714	0,712	0,718	0,714	0,720
a (mn^{-1})	0,200					

En résumé, la réaction d'oxydation du sodium liquide par le dioxyde de soufre anhydre (processus lent) suit une loi logarithmique. L'énergie d'activation de la réaction est de 23 kcal.mole^{-1}. Aucune influence de la pression du gaz n'est observée entre 50 et 500 Torr. Le produit obtenu

contient du sulfure de sodium, mais la lenteur de la réaction est telle qu'elle ne permet pas de préciser davantage la nature des produits formés.

(*) Séance du 24 janvier 1972.

(1) H. N. Gilbert, *Chem. and Eng. News.*, 26, 1948, p. 2604.
(2) T. E. Thorpe, *Dictionnary of Applied Chemistry*, 4th Ed., X. Longmans, 1950.
(3) L. Rougeot, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 1497.
(4) M. Sittig, *Sodium, its manufacture, properties and uses*, New York, Reinhold Publishing Corporation, 1956, p. 236.
(5) H. Ostertag et Y. Chassain, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1732.
(6) P. Pascal, *Traité de Chimie minérale*, II, Masson et Cie, Paris, 1966, p. 226.
(7) C. E. H. Bawn et A. G. Evans, *Trans. Faraday Soc.*, 33, 1937, p. 1580.
(8) Ph. Touzain, *Étude cinétique de l'oxydation des métaux alcalins par l'oxygène sec*, Rapport C. E. A. R 3301, 1967; *Thèse Docteur ès sciences*, Grenoble, 1967.

Université Scientifique et Médicale,
U. E. R. Chimie et Physicochimie des Matériaux,
Laboratoire de Chimie minérale,
Domaine Universitaire,
38-*Saint-Martin-d'Hères,*
Isère.

CHIMIE MINÉRALE. — *Transformations de solutions aqueuses d'iodure de zinc soumises à l'action des ultrasons.* Note (*) de M. **René Thomas**, présentée par M. Georges Champetier.

Des ultrasons de haute fréquence irradiant des solutions aqueuses d'iodure de zinc, y provoquent des transformations importantes telles que libération d'iode et précipitation d'oxyde de zinc. Les rendements, qui dépendent d'ailleurs de divers facteurs, tels que température, concentration et gaz de saturation, restent malgré tout assez médiocres. Un essai d'interprétation du processus d'oxydation est proposé.

Si les ultrasons sont susceptibles de provoquer des réactions de réduction dans des conditions bien déterminées ([1]), ils peuvent, dans d'autres conditions, faire naître des réactions d'oxydation provoquant la libération de l'anion de certains halogénures minéraux [([2]) à ([6]]. Aussi

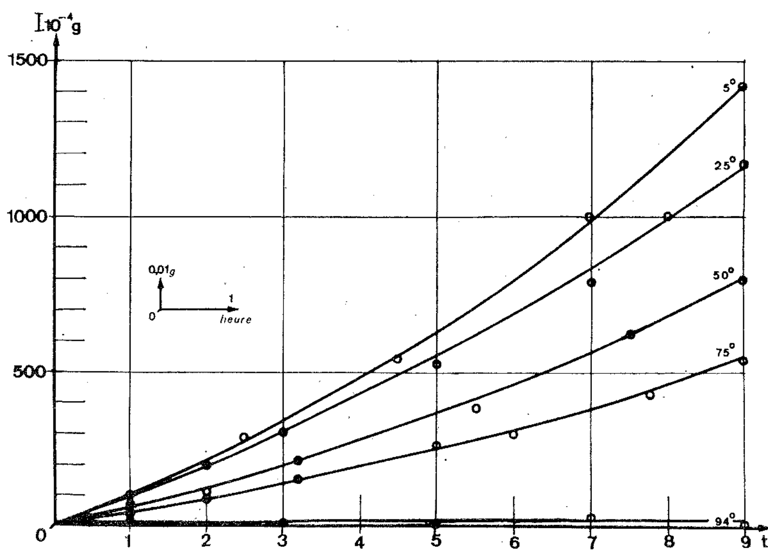


Fig. 1. — Influence de la température

l'objet de cette Note est-il de poursuivre cette étude en examinant le comportement de l'iodure de zinc soumis à l'influence d'un champ ultrasonore.

a. Conditions de travail. — Ce sont celles qui ont été définies dans une Note précédente ([7]). L'iode apparu est dosé par une solution de thiosulfate de sodium 0,01 N en présence d'empois d'amidon, et le précipité est soumis aux rayons X selon la technique des poudres.

b. Résultats et interprétation. — Ils mettent en évidence l'influence des trois paramètres : température, concentration et nature du gaz de saturation, sur l'action des ultrasons.

La quantité d'iode libéré est fonction inverse de la température : maximale vers 5°, elle décroît progressivement pour s'annuler vers 95°, la température à partir de laquelle l'halogène cesse d'apparaître en

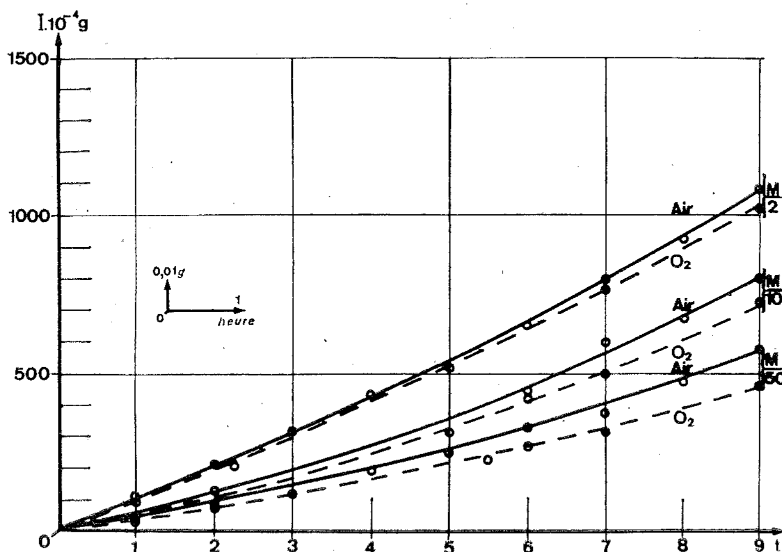


Fig. 2. — Influence de la concentration

quantité dosable, étant d'environ 94° (*fig.* 1). On attribue généralement la cause de cette oxydation à la présence des radicaux $OH-O_2H$ et même H_2O_2 provenant de la dissociation des molécules d'eau sous l'action des ondes acoustiques. Or, cette dissociation ne se produit que s'il y a cavitation de gaz, et non de vapeur, dans la solution : le seuil de cavitation est en effet plus difficile à atteindre dans une eau dégazée : les microbulles éphémères ne contiennent que de la vapeur d'eau et ne sont le siège d'aucun phénomène particulier. On conçoit donc aisément que, même dans des solutions saturées en gaz divers, la pression de vapeur de l'eau augmentant avec la température, la cavitation de gaz diminue au détriment de celle de vapeur, et qu'un moment arrive où l'oxydation ne puisse plus se produire.

La quantité d'iode libéré croît avec la concentration de la solution (*fig.* 2). Toutefois, aux fortes concentrations, plusieurs fois molaires, le rendement n'augmente plus : ceci est dû probablement au fait qu'interviennent des phénomènes de viscosité, non encore élucidés d'ailleurs.

La scission des molécules d'eau, responsable des réactions d'oxydation, se faisant au sein même des microbulles de cavitation, vraisemblablement

en tout ou en partie selon des schémas [9] proposés antérieurement [10], il est normal que la nature du gaz de saturation (en particulier sa constante diélectrique) intervienne sur les rendements des réactions. Effectivement, nuls avec l'hydrogène et le dioxyde de carbone, ceux-ci croissent dans le sens : azote, argon, oxygène, air; mais seul l'oxygène permet l'apparition du précipité d'oxyde de zinc (*fig.* 3).

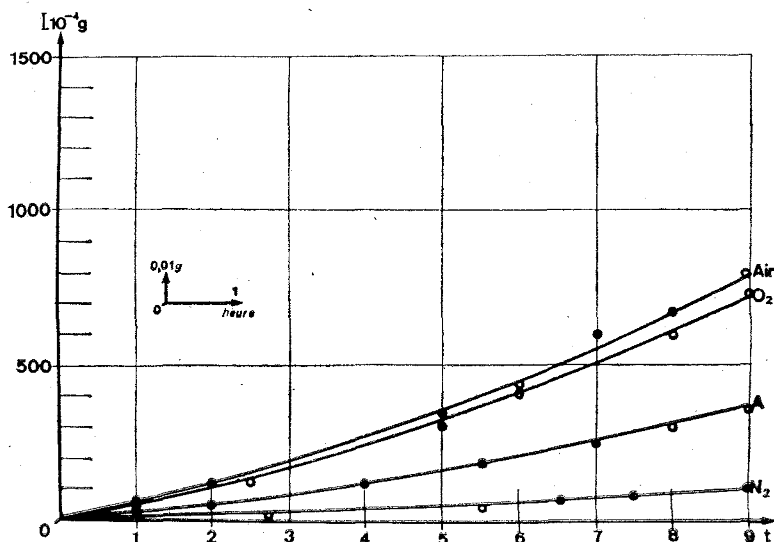


Fig. 3. — Influence de la nature du gaz

c. Conclusions. — L'examen du tableau récapitulatif ci-après (*fig.* 4) permet de tirer les conclusions suivantes :

— La coloration est fonction de la quantité d'iode apparu, ce qui est évident.

— On observe une assez bonne correspondance entre les poids d'iode et d'oxyde de zinc apparus :

$$\frac{450}{139} \simeq \frac{710}{220} \simeq \frac{1010}{315} \simeq 3{,}24,$$

valeur qui est voisine du rapport des poids moléculaires de ces composés :

$$\frac{I_2}{ZnO} = \frac{2 \times 127}{81} = 3{,}14.$$

— Si l'on admet que la formation d'iode libre se fait à partir des radicaux hydroxyle, perhydroxyle et du peroxyde d'hydrogène [6] selon les schémas suivants :



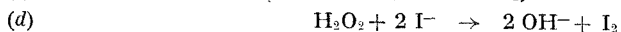
(*a*) $OH + I^- \rightarrow OH^- + I,$



(*b*) $HO_2 + I^- \rightarrow HO_2^- + I,$



(*c*) $I + I \rightarrow I_2,$



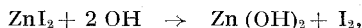
(*d*) $H_2O_2 + 2\,I^- \rightarrow 2\,OH^- + I_2$

TABLEAU

Concentrations 0,02 M...	Air	–	–	O_2	–	–	–	–
Concentrations 0,01 M...	–	Air	–	–	O_2	–	A	N_2
Concentrations 0,5 M...	–	–	Air	–	–	O_2	–	–
Poids de $I_2 \times 10^{-4}$ g.......	575	800	1100	450	710	1010	342	109
Poids de $ZnO \times 10^{-4}$ g....	0	0	Traces	139	220	315	Traces	0
Colorations.........	Orangé	Orangé	Brun rouge	Orangé	Brun	Brun rouge	Jaune	Jaune pâle

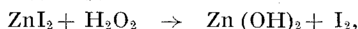
Fig. 4. — Effets de la concentration et de la nature du gaz après 9 h de traitement à la température de 50°C.

et compte tenu de la remarque précédente sur les correspondances entre les poids de produits apparus, on peut envisager les équations globales de formation :



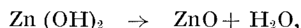
$$ZnI_2 + 2\,OH \rightarrow Zn(OH)_2 + I_2,$$

d'une part et



$$ZnI_2 + H_2O_2 \rightarrow Zn(OH)_2 + I_2,$$

de l'autre, avec transformation ultérieure de l'hydroxyde en oxyde :



$$Zn(OH)_2 \rightarrow ZnO + H_2O,$$

une molécule d'iode correspondant dans tous les cas à une molécule d'oxyde de zinc.

(*) Séance du 7 février 1972.

(1) P. RIVAYRAND, *Thèse 3e cycle*, Paris, 1961.
(2) P. RENAUD, *J. Chim. Phys.*, 52, n° 4, 1955, p. 339.
(3) H. GUEGUEN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 8, 1959, p. 1254.
(4) W. WAWRZYCZEK et D. TYLZANOWSKA, *Nat. Wiss.*, 49, n° 2,1962, p. 59.
(5) W. WAWRZYCZEK et A. PRZYBYLSKI, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 314, 1962, p. 285.
(6) S. PRAKASH et S. JAIN, *Chim. Anal.*, 50, n° 6, 1968, p. 321.
(7) R. THOMAS, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 635.
(8) A. DOGNON et Y. SIMONOT, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 737.
(9) J. FRENKEL, *Acta Chim. Phys. U. R. S. S.*, 12, 1940, p. 317.
(10) R. KLING, *Rev. Sc.*, 6, 1947, p. 364.

Institut de Chimie,
32, rue Mégevand, 25-Besançon,
Doubs.

CHIMIE MINÉRALE. — *Évolution structurale des alliages métastables de nickel-bore obtenus par voie chimique.* Note (*) de M. **Jean Fléchon** et Mme **France-Anne Kuhnast**, transmise par M. Louis Néel.

Les dépôts de nickel-bore obtenus par voie chimique ([1]) par oxydo-réduction en phase liquide, se présentent suivant les conditions de la réaction, soit sous forme de films métalliques, soit en poudre.

Le processus chimique conduisant à des solutions solides, métastables et amorphes de bore dans le nickel, il est aisé de modifier l'état électronique et structural du dépôt grâce à un apport d'énergie thermique.

La conductibilité électrique des lames de nickel-bore a été étudiée en fonction de la température de recuit ([2]).

Des expériences de diffraction par les rayons X et une analyse thermique différentielle permettent d'observer l'évolution structurale des poudres de nickel-bore sous l'influence de la chaleur et de déterminer les phases apparues au cours de la cristallisation.

1. Techniques expérimentales. — Les poudres, obtenues par action de l'acétate de nickel sur l'hydroborure de potassium, en présence d'un catalyseur, le chlorure de palladium au taux de 0,1 %, contiennent 7,2 % de bore lorsque le milieu réactionnel est le suivant :

500 cm^3 de KBH_4 à 1 g/l stabilisés par 100 cm^3 de NH_4OH « R. P. »;
500 cm^3 de $Ni(CH_3COO)_2$, 4 H_2O à 1 g/l;
5 cm^3 de $PdCl_2$ à 1 g/l.

Le bore est dosé par la méthode à l'acide carminique ([3]), adaptée aux conditions de travail du laboratoire par Voiriot ([4]) et Didier ([5]).

Les échantillons, lavés plusieurs fois à l'eau distillée pour entraîner l'hydroborure adsorbé sont séchés et conservés sous vide pour prévenir toute altération au contact de l'air. Les poudres sont recuites sous vide de 10^{-6} mm de mercure. La montée en température se fait lentement pour que les gaz libérés, oxygène, azote, vapeur d'eau, hydrogène, n'altèrent pas l'alliage.

Le même échantillon est traité à différentes températures pendant le temps nécessaire à la stabilisation pour chaque recuit. Une étude électrique faite sur des lames de nickel-bore de même composition a permis de déterminer la durée nécessaire à la stabilisation de l'échantillon ([2]). Pour chaque poudre, on réalise le spectre des intensités expérimentales par diffraction aux rayons X.

Parallèlement à l'étude structurale et afin de caractériser la succession des transformations du matériau, nous procédons sur le même échantillon à une analyse thermique différentielle : deux thermocouples chromel-alumel, montés en opposition sur un enregistreur « MECI » à point médian sensible au microvolt, sont plongés séparément dans deux échantillons

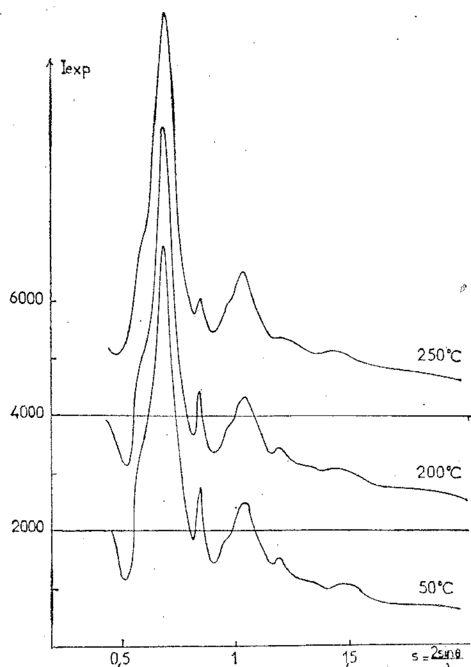


Fig. 1. — Diagramme X. Recuits à 50, 200 et 250°C.

pulvérulents de même masse, obtenus dans les mêmes conditions, mais l'un d'eux ayant été préalablement recuit à 500°C afin de servir de témoin, l'autre simplement séché fait l'objet de l'analyse thermique différentielle.

La vitesse de chauffage est de 2°/mm. Ce dispositif employé par A. W. Goldenstein (6) et J.-P. Randin (7) se révèle d'un emploi commode et d'une sensibilité suffisante, puisqu'il permet d'atteindre une variation de 1/40 de degré, soit une énergie de 1500 ergs.

2. Résultats. Discussion. — L'évolution structurale des poudres de nickel-bore, stabilisées à différentes températures de recuit, est traduite par la modification des spectres de diffraction :

Entre 50 et 250°C la substance évolue peu (*fig.* 1). La présence de larges bandes de diffraction révèle un état quasi amorphe.

A 270°C, la cristallisation commence avec l'apparition des raies de diffraction (*fig.* 2). Bjurstrom ([8]) a identifié le borure Ni_2B; Fruchart ([9]) a déterminé la structure de Ni_3B; Rundqvist et Pramatus ([10]) ont précisé celle de Ni_3B et d'un autre borure Ni_4B_3. En comparant les raies de ces différents borures à celles observées expérimentalement, nous définissons sans ambiguïté la présence de Ni_3B.

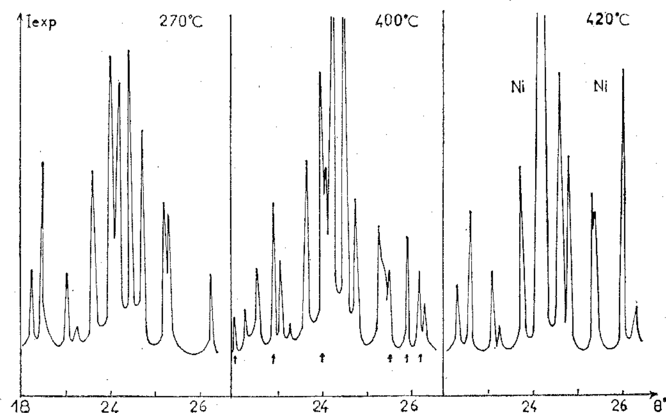


Fig. 2. — Diagramme X. Recuits à 270, 400 et 420°C.

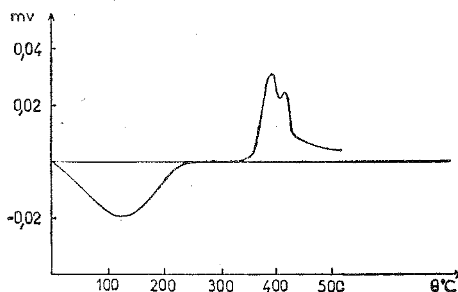


Fig. 3. — Variation de la tension différentielle en fonction de la température.

A 400°C apparaissent des raies des borures plus riches (*fig.* 2) : Ni_2B (200, 220) et Ni_4B_3 (o-Ni_4B_3 : 212, 403-013; m-Ni_4B_3 : $11\bar{3}$, $22\bar{2}$, $31\bar{3}$). D'autres raies de ces borures sont confondues avec celles de Ni_3B.

A 420°C, les borures plus riches disparaissent (*fig.* 2); seul subsiste Ni_3B avec apparition des raies 111 et 200 du nickel.

Compte tenu du fait que le taux en bore est de 5,9 % pour Ni_3B et qu'il est de 7,2 % dans les échantillons étudiés, on s'attendrait à ne plus trouver de nickel libre.

Il faut donc admettre que le borure Ni_3B présent dans les poudres au-delà de 400°C peut avoir dissous du bore comme cela est possible avec Pd_3P isomorphe de Fe_3C et Ni_3B ([11]).

Au cours de l'analyse thermique différentielle, la variation de la tension en fonction de la température révèle l'existence de deux domaines différents d'évolution (*fig.* 3) : le premier jusqu'à 250°C, le second au-dessus de cette température. En dessous de 250°C se produit une transformation endothermique correspondant à la diffusion et au dégazage observés sur les lames minces de nickel-phosphore ([12]). Au-delà de 300°C, les phénomènes sont exothermiques, le premier maximum correspondant à la formation des borures plus riches, le second à la cristallisation du nickel ainsi que le montrent les diagrammes aux rayons X (*fig.* 2).

L'analyse thermique différentielle, éclairée par l'observation aux rayons X d'échantillons traités dans des conditions thermiques convenables, permet de définir le processus des transformations de la substance métastable obtenue à la température ambiante par oxydoréduction en phase liquide.

(*) Séance du 31 janvier 1972.

(1) Britt-Patent, Du pont de Nemours, 1960, p. 836-480.
(2) F. A. Kuhnast, *Thèse 3e cycle*, Nancy, 1971.
(3) Charlot, *Dosage colorimétrique des éléments minéraux*, 1961, p. 175.
(4) J. Fléchon et F. Voiriot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 509.
(5) L. Didier, *D. E. S.*, Nancy, 1968.
(6) A. W. Goldenstein, *J. Electrochem. Soc.*, 104, 1957, p. 104.
(7) J. P. Randin, *J. Electrochem. Soc.*, 114, 1957, p. 442.
(8) T. Bjurstrom, *Arkiv. Kem. Mineral. Geol.*, 11 A, n° 5, 1933, p. 12.
(9) R. Fruchart, *Thèse Docteur-Ingénieur*, Lille, 1959.
(10) S. Rundqvist et S. Pramatus, *Acta Chem. Scand.*, 21, 1967, p. 191-194.
(11) B. Aronson, T. Lundstrom et S. Rundqvist, *Borides, Silicides, Phosphides*, 1965, p. 114.
(12) J. Fléchon, F. Machizaud et G. Marchal, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, à paraître.

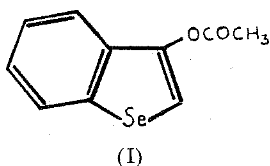
Laboratoire de physique des Dépôts métalliques, Université de Nancy I, 54-Nancy, Meurthe-et-Moselle.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de la* [2 H] [1]-*benzosélénophéno*-[3.2-*b*] *thiinne, de son dérivé dihydro*-3.4 *et de la tétrahydro*-2.3.4.5 [1]-*benzosélénophéno*-[3.2-*b*] *thiépinne.* Note (*) de MM. **Paul Cagniant**, **Gilbert Kirsch** et Mme **Denise Cagniant**, présentée par M. Georges Champetier.

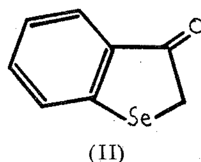
Les auteurs étudient la réactivité du dihydro-2.3 oxo-3 benzo-[*b*] sélénophène vis-à-vis de quelques réactifs nucléophiles et réalisent la synthèse de nouveaux hétérocycles complexes bihétéroatomiques.

Nous avons montré [1] qu'il était aisé de fixer en position 2 du noyau benzo-[*b*] sélénophénique à partir du dérivé lithié, des chaînes ω-thioalcoylées. Il n'en est pas de même pour les dérivés 3-substitués : le benzo-[*b*] séléniényl-3 thiol est inconnu à ce jour.

Pour accéder aux dérivés 3-thioalcoylés nous avons étendu au benzo-[*b*] sélénophène la réaction de condensation nucléophile acidocatalysée des dihydro-2.3 oxo-3 benzo-[*b*] furannes avec les ω-mercaptoalcanoïques récemment décrite [2]. A partir du dihydro-2.3 oxo-3 benzo-[*b*] sélénophène (II), obtenu facilement par hydrolyse alcoolochlorhydrique de l'acétate d'énol (I), la condensation avec les ω-mercaptoalcanoïques est très aisée et donne d'excellents rendements.

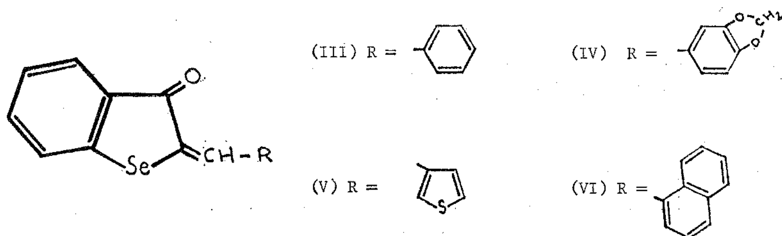


(I)

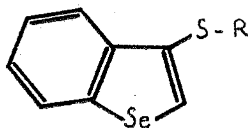


(II)

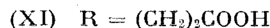
L'oxocomposé (II) est d'ailleurs très réactif : avec les arylaldéhydes il donne en milieu alcoolochlorhydrique et à froid très rapidement les arylméthylènes dérivés (III), (IV), (V) et (VI) ou « *sélénoaurones* » ce qui le distingue du composé correspondant oxo benzo-[*b*] furannique qui ne donne les aurones dans les mêmes conditions qu'à plus haute température.

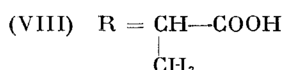


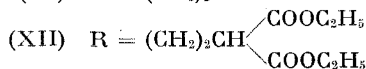
Avec les acides thioglycolique, thiolactique, thiol-3 propionique et thiol-4 butyrique nous accédons avec 90 % de rendement respectivement aux acides (benzo-[*b*] séléniényl-3 thio) acétique (VII) (benzo-[*b*] séléniényl-3 thio)-2 propionique (VIII) (benzo-[*b*] séléniényl-3 thio)-3 propionique (XI) et (benzo-[*b*] séléniényl-3 thio)-4 butyrique (XIII). La synthèse de ce dernier acide a été également effectuée à partir de l'acide (VII) réduit par $LiAlH_4$ en solution éthérée en (benzo-[*b*] séléniényl-3 thio)-2 éthanol (IX) dont le chlorure (X) (obtenu par $SOCl_2$ en présence de N-diméthylaniline) par synthèse malonique conduit à l'ester malonique substitué (XII) saponifié et décarboxylé en (XIII).

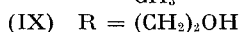


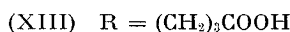






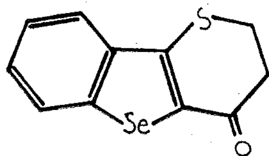




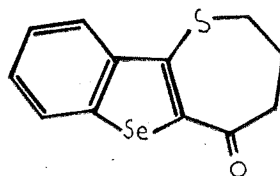




La cyclisation des acides (XI) et (XIII) se fait pour (XI) par l'intermédiaire de son chlorure et au moyen de $SnCl_4$ comme catalyseur (Rdt 80 %) et pour (XIII) au moyen de l'APP (Rdt 90 %). Nous obtenons ainsi respectivement la dihydro-3.4 oxo-4 [2 H] [1]-benzosélénophéno-[3.2-*b*] thiinne (XIV) et l'oxo-5 tétrahydro-2.3.4.5 [1]-benzosélénophéno-[3.2-*b*] thiépinne (XV).



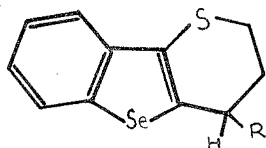
(XIV)



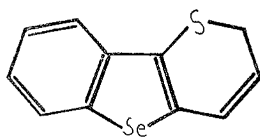
(XV)

La réduction de la cétone (XIV) au noyau de $NaBH_4$ conduit à l'alcool (XVI) facilement déshydraté en la thiinne attendue (XVIII) très instable. La réduction de (XIV) par la technique de Minlon donne le dihydro-3.4 [2 H] [1]-benzosélénophéno-[3.2-*b*] thiinne (XVII), la même réaction de réduction appliquée à la cétone (XV) donne la tétrahydro-2.3.4.5 [1]-benzosélénophéno-[3.2-*b*] thiépinne (XIX). La réactivité des nouveaux

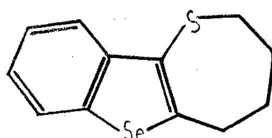
hétérocycles (XVII) et (XIX) vis-à-vis de l'acétylation selon Friedel-Crafts est en cours d'étude comparativement avec les résultats décrits avec leurs analogues, benzo-[*b*] thophéniques [6].



(XVI) R = OH
(XVII) R = H



(XVIII)



(XIX)

Description des composés obtenus.

(I) $C_{10}H_8O_2Se$, $\acute{E}_{1,5}$ 147°, huile jaune pâle, n_D^{20} 1,6207, préparé selon [3] à partir de l'acide *o*-carboxyphénylsélénoacétique par chauffage (20 h) dans l'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium, Rdt 90 %.

(II) C_8H_6OSe, obtenu par chauffage de (I) en milieu alcoolochlorhydrique (2 h), Rdt 80 %, F 75° [F 76-77° [3]]. (II) à l'état cristallisé est sous la forme cétonique en accord avec les données de la bibliographie [4].

(III) $C_{15}H_{10}OSe$, paillettes jaune d'or (alcool), F 117°,5 [F 117-118° [5]].

(IV) $C_{16}H_{10}O_3Se$, paillettes jaune foncé (alcool), F 193°.

(V) $C_{13}H_8OSSe$, paillettes jaune d'or (alcool), F 174°,5.

(VI) $C_{19}H_{12}OSe$, aiguilles jaune orangé (alcool), F 143°.

(VII) $C_{10}H_8O_2SSe$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 111°; amide de cet acide $C_{10}H_9OSSeN$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 124°,5.

(VIII) $C_{11}H_{10}O_2SSe$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 106°,5; amide de cet acide $C_{11}H_{11}OSSeN$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 123°.

(IX) $C_{10}H_{10}OSSe$, $\acute{E}_{1,5}$ 190°, huile jaune, n_4^{20} 1,6885; phényluréthanne de cet alcool $C_{17}H_{15}O_2SSeN$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 113°; α-naphtyluréthanne correspondant $C_{21}H_{17}O_2SSeN$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 135°.

(X) $C_{10}H_9SSeCl$, $\acute{E}_{0,5}$ 155°, huile jaune, d_4^{20} 1,552, n_D^{20} 1,6792.

(XI) $C_{11}H_{10}O_2SSe$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 68°,5; amide correspondant $C_{11}H_{11}OSSeN$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 75°,5.

(XII) $C_{17}H_{20}O_4SSe$, $E_{0,8}$ 224-225°, huile jaune très visqueuse; acide malonique correspondant $C_{13}H_{12}O_4SSe$, cristaux incolores (benzène-éther de pétrole), F 128°,5, avec décarboxylation partielle.

(XIII) $C_{12}H_{12}O_2SSe$, $\acute{E}_{0,7}$ 218-219°, huile jaune, n_D^{20} 1,6419; amide correspondant $C_{12}H_{13}OSSeN$, aiguilles incolores (benzène-éther de pétrole), F 105°. L'acide (XIII) s'obtient aussi (Rdt 90 %) par réduction acido-

catalysée de la cétone (II) avec l'acide mercapto-4 butyrique, ce dernier acide étant obtenu par réduction de l'acide dithio-4.4′ butyrique [$HO_2C(CH_2)_3-S-S(CH_2)_3CO_2H$] $C_8H_{14}O_4S_2$, F 104°,5] au moyen de l'hydrosulfite de sodium (*).

(XIV) $C_{11}H_8OSSe$, $É_{0,5}$ 189°, aiguilles incolores (alcool), F 139°; oxime de cette cétone $C_{11}H_9OSSeN$, paillettes jaune pâle (benzène-éther de pétrole), F 211°; dinitro-2.4 phénylhydrazone correspondante $C_{17}H_{12}O_4SSeN_4$, aiguilles rouges (benzène), F_{inst} 328°.

(XV) $C_{12}H_{10}OSSe$, $É_{0,5}$ 198-200°, $É_{0,75}$ 206°, cristaux incolores (alcool méthylique), F 100°; oxime de cette cétone $C_{12}H_{11}OSSeN$, cristaux incolores (benzène-éther de pétrole), F 189°; dinitro-2.4 phénylhydrazone correspondante $C_{18}H_{14}O_4SSeN_4$, aiguilles rouge sang (benzène), F_{inst} 312°.

(XVI) $C_{11}H_{10}OSSe$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 130°; phényluréthanne de cet alcool $C_{18}H_{15}O_2SSeN$, cristaux incolores (benzène-éther de pétrole), F 189°; α-naphtyluréthanne correspondant $C_{22}H_{17}O_2SSeN$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 138°.

(XVII) $C_{11}H_{10}SSe$, $É_{0,8}$ 168,5-169°, paillettes incolores (alcool), F 74°; picrate correspondant $C_{17}H_{13}O_7SSeN_3$ paillettes brunes (alcool absolu), F 133°; complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone $C_{24}H_{15}O_7SSeN_3$, paillettes brun rouge (alcool absolu), F 146°,5.

(XVIII) $C_{11}H_8SSe$, $É_{0,8}$ 171°, huile colorée très instable; picrate correspondant $C_{17}H_{11}O_7SSeN_3$, paillettes grenat (alcool absolu), F 117°; complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone $C_{24}H_{13}O_7SSeN_3$, paillettes rouge très foncé (alcool absolu), F_{inst} 159°.

(XIX) $C_{12}H_{12}SSe$, $É_{0,5}$ 168°,5, huile incolore cristallisant en aiguilles incolores (alcool), F 112°; picrate de ce composé $C_{18}H_{15}O_7SSeN_3$, paillettes brun rouge peu stables (alcool absolu), F 84°,5; complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone $C_{25}H_{17}O_7SSeN_3$, paillettes rouge violacé (alcool absolu), F 135°,5.

(*) Cette méthode semble très générale pour accéder aux ω-mercaptoalcanoïques assez peu connus et sera développée ultérieurement.

(*) Séance du 24 janvier 1972.

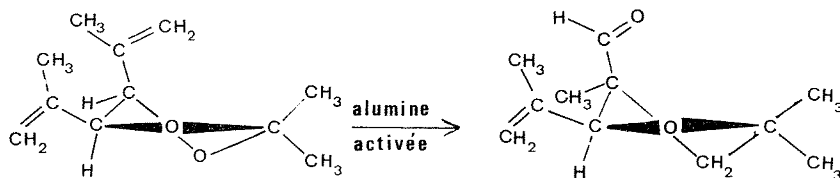
(1) P. Cagniant, G. Kirsch et M. Renson, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1363.
(2) L. Perrin et D. Cagniant, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1441.
(3) R. Lesser et R. Weiss, *Ber. deutsch. Chem. Ges.*, 45, 1912, p. 1835.
(4) G. Grandolini, A. Ricci, N. P. Buu-Hoi et F. Ferni, *J. Hétér. Chem.*, 5, 1968, p. 133.
(5) J. Gosselck et E. Walters, *Chem. Ber.*, 95, 1962, p. 1237.
(6) P. Cagniant, D. Cagniant et J. Trierveiller, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 607.

Université de Metz,
Laboratoire de Chimie organique,
île du Saulcy,
57-Metz, Moselle.

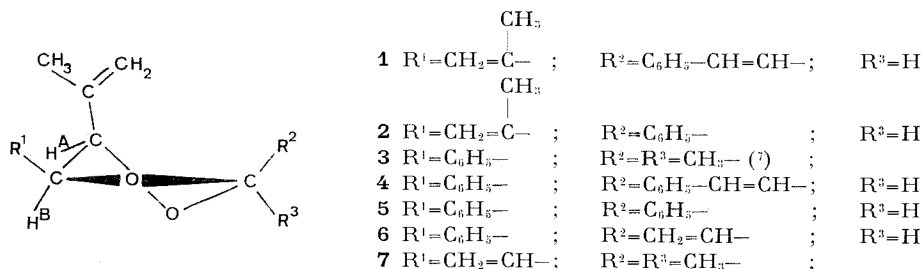
CHIMIE ORGANIQUE. — *Isomérisation catalytique d'acétals cycliques. Synthèse de formyl-3 tétrahydrofurannes substitués.* Note (*) de MM. **Daniel Chambenois** et **Guy Mousset**, présentée par M. Georges Champetier.

Divers acétals cycliques de structure *cis*, possédant en position 4 ou 5 un groupement isopropényle fournissent sous l'action d'acides de Lewis une réaction d'isomérisation conduisant à des aldéhydes tétrahydrofuranniques substitués.

Au cours de travaux antérieurs [(1), (2), (3)], nous avons été amenés à étudier la réactivité d'acétals cycliques. L'utilisation d'une alumine activée comme catalyseur d'acétalisation nous a permis d'observer dans un cas une réaction d'isomérisation d'un dioxolanne *cis* en aldéhyde tétrahydrofurannique :



Nous avons ensuite étendu ce type de réaction à divers acétals de structure *cis* possédant en position 4 ou 5 le groupement isopropényle :



1 $R^1=CH_2=C(CH_3)-$; $R^2=C_6H_5-CH=CH-$; $R^3=H$

2 $R^1=CH_2=C(CH_3)-$; $R^2=C_6H_5-$; $R^3=H$

3 $R^1=C_6H_5-$; $R^2=R^3=CH_3-$ (7) ;

4 $R^1=C_6H_5-$; $R^2=C_6H_5-CH=CH-$; $R^3=H$

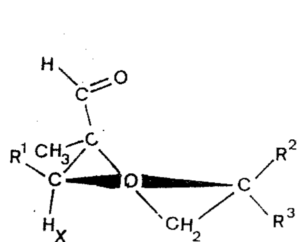
5 $R^1=C_6H_5-$; $R^2=C_6H_5-$; $R^3=H$

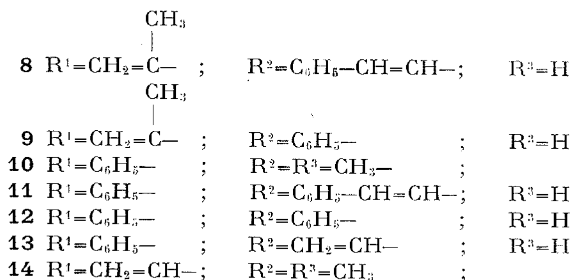
6 $R^1=C_6H_5-$; $R^2=CH_2=CH-$; $R^3=H$

7 $R^1=CH_2=CH-$; $R^2=R^3=CH_3-$;

L'examen des spectres de RMN ainsi que les études faites par D. Gagnaire et J. B. Robert (4) montrent que le dioxolanne de structure *cis-syn* est prépondérant par rapport à son isomère *cis-anti*. E. L. Eliel et coll. (5) ainsi que M. Farines, J. Soulier et R. Soulier (6) ont fait des constatations semblables.

La réaction d'isomérisation réalisée à reflux de l'hexane durant 7 h ([2]) nous a permis d'isoler les aldéhydes suivants :





8 $R^1 = CH_2{=}C(CH_3)-$; $R^2 = C_6H_5-CH{=}CH-$; $R^3 = H$

9 $R^1 = CH_2{=}C(CH_3)-$; $R^2 = C_6H_5-$; $R^3 = H$

10 $R^1 = C_6H_5-$; $R^2 = R^3 = CH_3-$;

11 $R^1 = C_6H_5-$; $R^2 = C_6H_5-CH{=}CH-$; $R^3 = H$

12 $R^1 = C_6H_5-$; $R^2 = C_6H_5-$; $R^3 = H$

13 $R^1 = C_6H_5-$; $R^2 = CH_2{=}CH-$; $R^3 = H$

14 $R^1 = CH_2{=}CH-$; $R^2 = R^3 = CH_3$;

TABLEAU

RMN *des aldéhydes* **8** *à* **14**

Solvant : CCl_4, $\delta.10^6$

Composés	$CH_3-\overset{\mid}{\underset{\mid}{C}}-$	H_X	R^2	R^3	$H_2C<$	H
8.........	1,26	4,05	6,23-6,68 (—CH=CH—) 7,32 (C_6H_5—)	4,46	2,22 1,77 J^2 = 12,8 Hz	9,40
9.........	1,20	4,05	7,24 (C_6H_5—)	4,84	2,22 1,85 J^2 = 12,8 Hz	9,37
10.........	1,22	4,73	1,41	1,33	2,49 1,58 J^2 = 12,8 Hz	9,01
11.........	1,26	4,59	6,28-6,65 (—CH=CH—) 7,25 (C_6H_5—)	4,59	2,35 1,79 J^2 = 12,7 Hz	8,91
12.........	1,26	4,62	7,28 (C_6H_5—)	4,93	2,41 1,92 J^2 = 12,8 Hz	8,91
13.........	1,23	4,58	Multiplet à 5,66 (CH_2=CH—)	4,46	2,26 1,76 J^2 = 12,7 Hz	8,90
14.........	1,16	4,19	1,33	1,30	2,34 1,61 J^2 = 13 Hz	9,51

Lorsque la réaction est effectuée dans les conditions précitées, un seul aldéhyde est obtenu. Il possède dans chaque cas la fonction aldéhyde et les groupements R^1 et R^2 en position *cis*. Une étude concernant le rôle de la température ainsi que la nature du solvant et du catalyseur a été réalisée. Les structures des produits obtenus ainsi que les mécanismes des réactions qui leur donnent naissance feront l'objet d'une publication ultérieure.

La plupart des composés ont été séparés et purifiés par passage sur une colonne de silicagel (silicagel « Merck » 0,05-0,2 mm).

— Cinnamyl-2 diisopropényl-4.5 dioxolanne-1.3 : **1**, F 89-91°C. Analyse : $C_{17}H_{20}O_2$, calc. %, C 79,68; H 7,81; exp. %, C 78,06; H 7,72.

— Diisopropényl-4.5 phényl-2 dioxolanne-1.3 : **2**, $n_D^{22,5}$ 1,5254; d_4^{24} 1,0801.

— Cinnamyl-2 isopropényl-5 phényl-4 dioxolanne-1.3 : **4**, F 71-73°C (éther de pétrole). Analyse : $C_{20}H_{20}O_2$, calc. %, C 82,19; H 6,84; exp. %, C 80,47; H 6,86.

— Diphényl-2.4 isopropényl-5 dioxolanne-1.3 : **5**, F 66-67°C (éther de pétrole). Analyse : $C_{18}H_{18}O_2$, calc. %, C 81,20; H 6,76; O 12,03; exp. %, C 81,33; H 6,92; O 11,92.

— Isopropényl-5 phényl-4 vinyl-2 dioxolanne-1.3 : **6**, n_D^{23} 1,5322; d_4^{25} 1,0644.

— Diméthyl-2.2 isopropényl-5 vinyl-4 dioxolanne-1.3 : **7**, $É_{28}$ 78°C; n_D^{20} 1,4498; $d_4^{20,5}$ 0,9687. Analyse : $C_{10}H_{16}O_2$, calc. %, C 71,42; H 9,52; O 19,04; exp. %, C 70,42; H 9,42; O 20,29.

— Cinnamyl-5 formyl-3 isopropényl-2 méthyl-3 tétrahydrofuranne : **8**, $n_D^{23,5}$ 1,5268. Spectre infrarouge : 2 725 (H aldéhyde), 1724 ($\rangle$C=O) cm^{-1}. 2.4-dinitrophénylhydrazone : F 170°C (acétate d'éthyle). Analyse : $C_{23}H_{24}N_4O_5$, calc. %, C 63,30; H 5,50; N 12,84; O 18,34; exp. %, C 63,28; H 5,48; N 12,74; O 18,47.

— Formyl-3 isopropényl-2 méthyl-3 phényl-5 tétrahydrofuranne : **9** n_D^{25} 1,5258; d_4^{25} 1,000. Spectre infrarouge : 2 717 (H aldéhyde), 1716 ($\rangle$C=O) cm^{-1}. 2.4-dinitrophénylhydrazone : F 167-168°C (éther de pétrole). Analyse : $C_{21}H_{22}N_4O_5$, calc. %, C 61,46; H 5,36; N 13,65; O 19,51; exp. %, C 60,69; H 5,35; N 13,36; O 19,81.

— Diméthyl-5.5 formyl-3 méthyl-3 phényl-2 tétrahydrofuranne : **10**, n_D^{22} 1,5100. Spectre infrarouge : 2 732 (H aldéhyde), 1724 ($\rangle$C=O) cm^{-1}. 2.4 - dinitrophénylhydrazone : F 160 - 162°C (C_2H_5OH). Analyse : $C_{20}H_{22}N_4O_5$, calc. %, C 60,30; H 5,52; N 14,07; O 20,10; exp. %, C 60,35; H 5,45; N 14,16; O 20,19.

— Cinnamyl-5 formyl-3 méthyl-3 phényl-2 tétrahydrofuranne : **11**, F 63-64°C (oxyde d'isopropyle). Analyse : $C_{20}H_{20}O_2$, calc. %, C 82,19; H 6,84; O 10,95; exp. %, C 81,33; H 6,90; O 11,67. Spectre infrarouge : 2 717 (H aldéhyde), 1733 ($\rangle$C=O) cm^{-1}. 2.4-dinitrophénylhydrazone : F 172-174°C (éther de pétrole + acétate d'éthyle 50 %). Analyse : $C_{26}H_{24}N_4O_5$, calc. %, C 66,10; H 5,08; N 11,86; exp. %, C 60,97; H 4,84; N 9,47.

— Diphényl-2.5 formyl-3 méthyl-3 tétrahydrofuranne : **12**, F 63-64°C ($H_2O + C_2H_5OH$ 50 %). Spectre infrarouge : 2 740 (H aldéhyde), 1724 ($\rangle$C=O) cm^{-1}. 2.4-dinitrophénylhydrazone : F 194-195°C (C_2H_5OH). Analyse : $C_{24}H_{22}N_4O_5$, calc. %, C 64,57; H 4,93; N 12,55; O 17,93; exp. %, C 63,76; H 4,97; N 12,73; O 17,92.

— Formyl-3 méthyl-3 phényl-2 vinyl-5 tétrahydrofuranne : **13**, $n_D^{23,5}$ 1,5350. Spectre infrarouge : 2 732 (H aldéhyde), 1733 (>C=O) cm⁻¹. 2.4 - dinitrophénylhydrazone : F 164 - 167°C (C_2H_5OH). Analyse : $C_{20}H_{20}N_4O_5$, calc. %, C 60,60; H 5,05; N 14,14; O 20,20; exp. %, C 60,48; H 5,05; N 14,19; O 20,22.

— Diméthyl-5.5 formyl-3 méthyl-3 vinyl-2 tétrahydrofuranne : **14**, n_D^{20} 1,4543; d_4^{22} 0,9696. Spectre infrarouge : 2 717 (H aldéhyde); 1715 (>C=O) cm^{-1}. 2.4 - dinitrophénylhydrazone : F 101 - 102°C (C_2H_5OH). Analyse : $C_{16}H_{20}N_4O_5$, calc. %, C 55,17; H 5,74; N 16,09; O 22,98; exp. %, C 55,45; H 5,80; N 16,25; O 22,86.

(*) Séance du 7 février 1972.

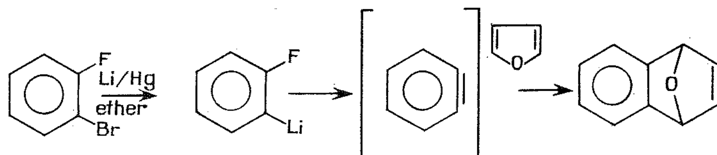
(1) P. Martinet, G. Mousset et M. Colineau, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1303.
(2) P. Martinet et G. Mousset, *Bull. Soc. chim Fr.*, 1971, p. 4093.
(3) G. Mousset, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 4097.
(4) D. Gagnaire et J. B. Robert, *Bull. Soc. chim Fr.*, 1965, p. 3646.
(5) W. E. Willy, G. Binsch et E. L. Eliel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, p. 5394.
(6) M. Farines, J. Soulier et R. Soulier, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).
(7) J. Chuche, G. Dana et M. R. Monot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3300.

Laboratoire d'Électrochimie
et Synthèse organiques,
U. E. R. Sciences exactes et naturelles,
71, boulevard Côte-Blatin,
63-Clermont-Ferrand,
Puy-de-Dôme.

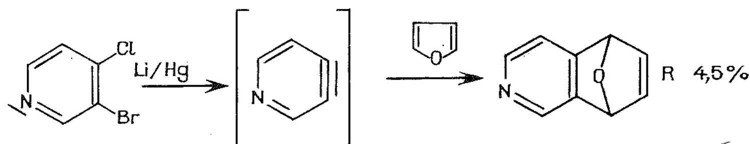
CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude des pyridynes-2.3 et -3.4*. Note (*) de MM. **Marc Mallet**, **Guy Queguiner** et **Paul Pastour**, présentée par M. Henri Normant.

L'action du butyllithium sur la fluoro-2 bromo-3 pyridine permet d'obtenir, suivant les conditions expérimentales, les pyridynes-2.3 et -3.4. Leurs produits d'addition avec différents diènes conjugués hétérocycliques ont été obtenus.

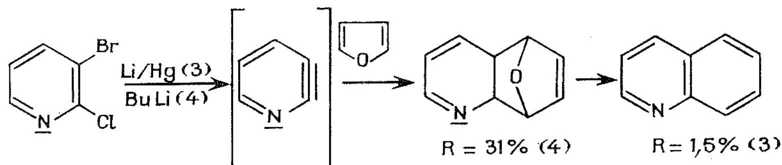
Très peu d'essais ont été tentés pour appliquer en série pyridinique, la réaction de formation du déhydrobenzène selon la méthode de Wittig et Pohmer ([1]) :



Il faut toutefois signaler les résultats de :
— Kauffmann et Boettcher ([2]) :



— R. J. Martens et M. J. Den Hertog ([3]) : J. D. Cook et B. J. Wakefield ([4]) :



L'importance théorique de l'existence de la pyridyne-3.4 et surtout de la pyridine-2.3 nous a fait entreprendre une recherche analogue : nous avons étudié l'action du butyllithium sur la fluoro-2 bromo-3 pyridine **1** en vue de provoquer la formation de la pyridyne-2.3, celle-ci pouvant être capturée au cours d'une réaction de Diels-Alder par les diènes suivants : le furanne, le méthyl-2 furanne, l'éthyl-2 furanne, le diméthyl-2.5 furanne et le N-méthyl-pyrrole.

La fluoro-2 bromo-3 pyridine **1** est préparée à partir de la chloro-2 bromo-3 pyridine [5] en présence de fluorure de potassium dans le DMSO :

Br
F
N
1

1 : $É_{20}$ 76°C; n_{20} 1,5380. Analyse : C_5H_3BrFN (176,003); calculé %, C 34,10; H 1,70; N 7,95; trouvé %, C 34,1; H 1,9; N 7,9.

Spectre de RMN ($\delta.10^{-6}$/TMS dans $CDCl_3$); H_4 : 7,9; H_5 : 7,10; H_6 : 8,15.

L'action du butyllithium à — 60°C sur le composé **1** dans l'éther conduit à des adduits qui diffèrent suivant le temps de réaction :

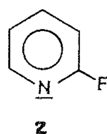
— Si le diène est ajouté 5 minutes après la fin de l'introduction de la fluoro-2 bromo-3 pyridine dans la solution de butyllithium, la température étant alors rapidement élevée à 20°C, les réactions de Diels-Alder espérées se font uniquement en -2.3 pour donner les produits suivants que nous classons sous la rubrique « Produits d'addition de type A » :

Produits d'addition de type A	Analyse % C	% H	% N	Spectre de RMN δ/TMS dans $CDCl_3$
4 5 3 6 2 O 7 N 1 8 E_4 100°C	C_9H_7NO : 145,163			H_2 : 8; H_3 : 6,78
	Calc. : 74,45	4,86	9,65	H_4 : 7,4 ; H_5 : 5,75
	Tr. : 74,3	4,8	9,6	H_{6-7} : 7,1; H_8 : 5,6
a 2/3 CH_3 O N E_5 110°C — b 1/3 O N CH_3	$C_{10}H_9NO$: 159,190			H_2 : 7,85; H_3 : 6,80
	Calc. : 75,41	5,70	8,79	H_4 : 7,30; $H_{5(b)}$: 5,65
	Tr. : 75,3	5,8	8,6	H_{6-7} : 6,75 et 7,05
				$H_{8(a)}$: 5,5 ; H_{CH_3} : 1,9
a 2/3 C_2H_5 O N E_5 110°C — b 1/3 O N C_2H_5	$C_{11}H_{11}NO$: 173,216			H_2 : 7,9; H_3 : 6,8
	Calc. : 76,27	6,40	8,10	H_4 : 7,3; $H_{5(b)}$: 5,65
	T4. : 76,1	6,4	8,3	H_{6-7} : 6,7 à 7,2 massif
				$H_{8(a)}$: 5,5
				$H_{C_2H_5}$: 2,3 et 1,2
CH_3 O N CH_3 E_4=110°C	$C_{11}H_{11}NO$: 173,216			H_2 : 8,0; H_3 : 6,8
	Calc. : 76,27	6,40	8,10	H_4 : 7,3; H_{6-7} : 6,8
	Tr. : 76,1	6,3	8,2	H_{CH_3} : 1,82 et 1,90
CH_3 N N E_4=120°C	$C_{10}H_{10}N_2$: 158,206			H_2 : 8,0; H_3 : 6,8
	Calc. : 75,91	6,37	17,71	H_4 : 7,4; H_5 : 4,6
	Tr. : 75,7	6,4	17,8	H_{6-7} : 6,9; H_8 : 4,5
				H_{CH_3} : 2,3

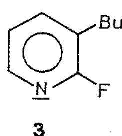
— Pour des temps supérieurs précédant l'introduction du diène, nous avons constaté la formation d'un mélange en proportions variables de produits d'addition en 2.3 et 3.4, mélange qui s'enrichit en composé 3.4 au fur et à mesure que le temps augmente pour ne plus contenir que des composés de type B (addition en 3-4) suivants, à partir de 45 mn :

Produit d'addition de type B	Analyse	% C	% H	% N	Spectre RMN δ/TMS dans $CDCl_3$
2, 3, 4, 5, 6, 7, 8; F; E_4 110°C	C_9H_6NOF : 163,147				H_3 : 8,1 ; H_4 : 7,3
	Calc. :	66,24	3,71	8,58	H_5 : 5,85; H_{6-7} : 7,2
	Tr. :	66,6	3,9	7,8	H_8 : 6,05
a 2/3 (F, CH_3); b 1/3 (CH_3, F); E_4 120°C	$C_{10}H_8NOF$: 177,182				H_3 : 8,0 ; H_4 : 7,2
	Calc. :	67,78	4,55	7,90	$H_{5(a)}$: 5,75 : H_{6-7} : 6,85 et 7,05
	Tr. :	67,2	4,8	7,6	$H_{8(b)}$: 5,90; H_{CH_3} : 1,9 et 2,05
a 2/3 (F, C_2H_5); b 1/3 (C_2H_5, F); E_4 120°C	$C_{11}H_{10}NOF$: 191,208				H_3 : 8,0 ; H_4 : 7,2
	Calc. :	69,11	5,27	7,33	$H_{5(a)}$: 5,75; H_{6-7} : 6,85 et 7,05
	Tr. :	68,8	5,1	7,0	$H_{8(b)}$: 5,95; $H_{CH_2CH_3}$: 1,15 et 2,3
CH_3, F, CH_3; E_4 120°C	$C_{11}H_{10}NOF$: 191,208				H_3 : 8 ; H_4 : 7,1
	Calc. :	69,11	5,27	7,33	H_{6-7} : 6,8 et 6,95
	Tr. :	68,7	5,3	7,1	H_{CH_3} : 2,15 et 2,00
N-CH_3, F; E_4 110°C	$C_{10}H_9N_2F$: 176,198				H_3 : 7,95; H_4 : 7,21
	Calc. :	68,18	5,15	15,90	H_5 : 4,65; H_{6-7} : 6,95
	Tr. :	68,9	4,9	15,6	H_8 : 4,80; H_{CH_3} : 2,20

Les rendements en produits de type A et B sont faibles, de l'ordre de 10 % pour A et de 15 % pour B. De plus, la formation des composés de type A s'accompagne d'un polymère non identifié alors que ceux du type B se forment en même temps que de la fluoro-2 pyridine **2** ([6]) (R = 20 %) et de la fluoro-2 butyl-3 pyridine **3** (R = 10 %) dont nous donnons les caractéristiques :



2



3

$\acute{E}_5$ 70°C. Analyse : $C_9H_{12}FN$ (153,203); calculé %; C 70,56; H 7,90; N 9,14; trouvé %, C 70,4; H 7,9; N 9,3.

Spectre de RMN (δ/TMS dans $CDCl_3$); H_4 : 7,65; H_5 : 7,2; H_6 : 8,1; H_{CH_2} : 1,6 et 2,71; H_{CH_3} : 1,05.

Si nous utilisons comme solvant du butyllithium, le tétrahydrofuranne, les résultats sont différents. Nous avons opéré selon les trois protocoles (*a*), (*b*) et (*c*) suivants :

a. Nous laissons réagir le butyllithium dans le THF à — 60°C avant d'introduire le diène, nous n'obtenons après réchauffement aucun produit d'addition, mais en fonction du temps, de moins en moins de fluoro-2 pyridine **2** et de plus en plus de butyl-3 fluoro-2 pyridine **3** (jusqu'à 45 %).

b. Par contre, si le lithien de la fluoro-2 bromo-3 pyridine est formé à — 40°C dans le THF, maintenu pendant 15 minutes à cette température de telle sorte que la coloration du milieu réactionnel devienne noire, l'introduction d'un diène et le réchauffement permettent d'obtenir les produits d'addition de type B (15 % environ) ainsi que 45 % de fluoro-2 pyridine **2** ;

c. Enfin le lithien de la fluoro-2 bromo-3 pyridine formé en 5 mn dans l'éther à — 60°C est filtré, puis redissous en 15 mn dans le THF à — 40°C; nous obtenons alors 30 % de fluoro-2 pyridine **2**, 20 % de butyl-3 fluoro-2 pyridine **3** et les produits d'addition du type B (15 %).

Nous pensons pouvoir proposer ultérieurement un mécanisme réactionnel pour expliquer ces différents résultats expérimentaux.

(*) Séance du 10 janvier 1972.

(1) G. Wittig et L. Pohmer, *Chem. Ber.*, 89, 1956, p. 1334.
(2) Th. Kauffmann et F. P. Boettcher, *Chem. Ber.*, 95, 1962, p. 949.
(3) R. J. Martens et H. J. Den Hertog, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 83, 1964, p. 621.
(4) J. D. Cook et B. J. Wakefield, *J. Chem. Soc.*, C, 1969, p. 1973.
(5) Den Hertog et Boelrijk, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 70, 1951, p. 578.
(6) Ferm et Vanderwerf, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 4809.

Laboratoire de Chimie organique,
Institut National Supérieur
de Chimie industrielle de Rouen,
76-Mont-Saint-Aignan,
Seine-Maritime.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Mise en évidence et étude de la réactivité des intermédiaires α-β-dihalogénés formés lors de l'halogénation d'un éther d'énol cyclohexanique exocyclique.* Note (*) de M. **Mohamed Bettahar**, Mme **Micheline Charpentier** et Mlle **Colette Forestier**, présentée par M. Henri Normant.

Le bilan stéréochimique de l'halogénation de l'éther d'énol (III) dépend de la nature de l'halogène. L'étude de la réactivité des intermédiaires α-β-dihalogénés mis en évidence montre que le bilan stéréochimique de l'halogénation de l'éther d'énol est déterminé lors de la formation de ces intermédiaires et non au cours de leur transformation en cétones α-halogénées.

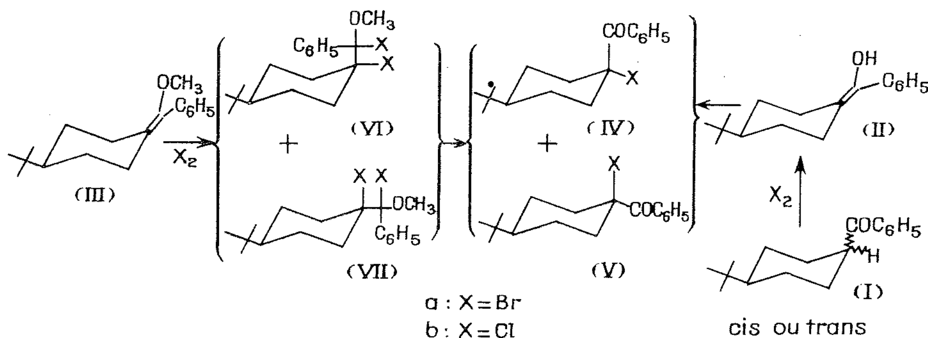
Dans un précédent travail [1] nous avons montré que la stéréochimie de la bromation de l'énol (II) est différente de celle de l'éther d'énol correspondant (III) : alors que la bromation de l'énol donne un mélange 50-50 des cétones bromées stéréoisomères (IV *a*) et (V *a*), celle de l'éther d'énol donne préférentiellement (95 %) de la cétone à brome axial, la plus stable.

Nous nous somme proposés de voir si ce phénomène se manifeste également avec le chlore comme agent halogénant.

En utilisant les mêmes conditions d'halogénation

$$(I) = (III) = (X_2) = 0,04\ M \text{ ou } 0,08\ M \quad (\text{dans } CCl_4),$$

le mélange réactionnel étant hydrolysé en fin de réaction, nous avons constaté que la chloration de l'éther d'énol (III) et celle de l'énol (II) conduisent aux mêmes résultats stéréochimiques : dans les deux cas (IV *b*)/(V *b*) = 1. Ces résultats comparés aux précédents montrent donc que la stéréochimie de la bromation de l'éther d'énol (III) est différente de celle de la chloration.



Par ailleurs, il a été montré que, dans certains cas, l'halogénation des éthers d'énol conduit à la formation de composés intermédiaires α-β-dihalogénés résultant de l'addition de l'halogène sur la double liaison énolique [2].

Nous avons donc voulu voir si ces intermédiaires se formaient également lors de l'halogénation de (III) et, si oui, si leur transformation en cétones α-halogénées (IV) et (V) était responsable de la différence de stéréochimie observée.

Nous avons donc bromé et chloré l'éther d'énol (III) à température ambiante et à — 15° dans CCl_4 aux mêmes concentrations que dans les expériences précédentes et examiné le mélange réactionnel immédiatement après l'addition de l'halogène.

Il ressort des résultats de RMN (tableau) et de spectrographie infrarouge que les composés (VI) et (VII) se forment bien en cours de réaction en proportions différentes selon l'halogène et que le bilan stéréochimique de l'halogénation de l'éther d'énol est déterminé lors de la formation de ces intermédiaires et non au cours de leur transformation par hydrolyse.

En effet, en RMN nous observons des signaux distincts de ceux de l'éther d'énol (III) et des cétones halogénées (IV) et (V).

Lors de l'addition de brome nous attribuons les signaux observés au seul composé (VIII *a*) à brome axial [la bromation de l'éther d'énol (III) suivie d'hydrolyse donne 95 % de cétone à brome axial (V *a*)].

Lors de l'addition de chlore, nous ne pouvons attribuer les signaux observés à l'un ou à l'autre isomère, mais les hauteurs relatives des signaux OMe et *t* Bu nous conduisent à penser que (VI *b*) et (VII *b*) sont en quantités égales [la chloration de l'éther d'énol (III), suivie d'hydrolyse, donne autant de cétone à chlore axial que de cétone à chlore équatorial].

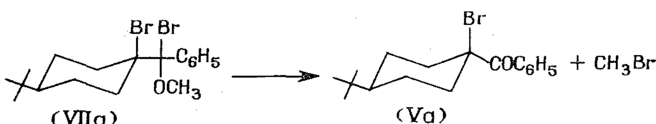
En infrarouge, nous observons des bandes distinctes de l'éther d'énol et des cétones halogénées. En outre, lors de l'addition de chlore nous n'observons pas de bande $\nu\left(\,\rangle C{=}O\right)$. Lors de l'addition de brome, nous voyons une bande $\nu\left(\,\rangle C{=}O\right)$ de faible intensité car (VI *a*) et (VII *a*), très fragiles, se décomposent beaucoup plus rapidement que (VI *b*) et (VII *b*) en cétones halogénées.

Déplacements chimiques dans CCl_4 *en parties par million.*

	t-Bu	OMe	Ph
(VI *a*) + (VII *a*)	0,88	3,53	7,08-8,58
(VI *b*) + (VII *b*)	0,85 et 0,88	3,40 et 3,41	7,00-7,25
(III)	0,86	3,21	7,23
(IV *a*)	0,77	–	7,20-8,20
(V *a*)	0,92	–	7,30-8,30
(IV *b*)	0,80	–	7,26-7,48
(V *b*)	0,92	–	7,33-7,50

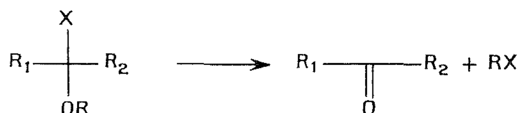
Par ailleurs, nous avons pu suivre en RMN la transformation *in situ* des composés (VI) et (VII) en cétones (IV) et (V).

Dans le cas de (VII *a*), au bout de quelques heures les signaux de (VII *a*) disparaissent en partie au profit de ceux de la cétone (V) et de celui du bromure de méthyle. La transformation est complète au bout de 24 h et l'intégration des signaux montre que pour une mole de (V *a*) il s'est formé une mole de CH_3Br :



Dans le cas du mélange (VI *b*) + (VII *b*), la transformation *in situ* est plus lente; il faut environ trois jours pour qu'elle soit complète, et dans les spectres RMN enregistrés à différents temps, il n'a jamais été possible d'observer le signal correspondant au chlorure de méthyle. Cependant, l'analyse des produits de décomposition du mélange (VI *b*) + (VII *b*) injecté directement en CPG nous a permis d'identifier, en plus des pics de hauteurs égales correspondant aux cétones (IV *b*) et (V *b*), le pic correspondant au chlorure de méthyle.

Ces transformations *in situ* observées à partir des composés (V) et (VI) sont analogues à la réaction suivante caractéristique des éthers α-halogénés [3] :



En conclusion : de l'ensemble de ces données, nous pouvons affirmer que la stéréochimie des cétones α-halogénées (IV) et (V) obtenues par halogénation de l'éther d'énol (III) est prédéterminée par la stéréochimie des composés α-β-dihalogénés intermédiaires mis en évidence.

(*) Séance du 17 janvier 1972.

(1) M. Bettahar et M. Charpentier, *Chem. Comm.*, 1970, p. 629.

(2) F. Effenberger, *Angew. Chem.*, 8, 1969, p. 295. — L. Summers, *Chem. Rev.*, 55, 1955, p. 301. — M. F. Shostakovskii, E. P. Gracheva et N. K. Kul'bovskaya, *Russ. Chem. Rev.*, 30, 1961, p. 207. — R. U. Lemieux et R. Fraser-Reid, *Can. J. Chem.*, 42, 1964, p. 532; 43, 1965, p. 1460. — M. F. Shostakovskii et F. P. Sidelkovskaya, *Chem. Abstr.*, 38, p. 3607[g]; 39, p. 905[7]; 48, p. 551[e]; 47, p. 8000[h]. — W. L. Ruigh et T. R. Major, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 1931, p. 3131. — H. Hibbert, S. Z. Perry et K. A. Taylor, *Ibid.*, 51, 1929, p. 1551. — F. Neher et C. L. Fleece, *Ibid.*, 48, 1926, p. 2416.

(3) M. F. Shostakovskii et A. V. Bogdanova, *Chem. Abstr.*, 45, p. 7514[d]. — A. A. Baun et G. F. Hennion, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 568. — P. Carré, *Comptes rendus*, 186, 1928, p. 1629.

Groupe de Recherche n° 12,
C. N. R. S.,
2, rue Henri-Dunant,
94-Thiais,
Val-de-Marne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Voie d'accès aux indéno-(1.2-c) thiophénones-4 substituées.* Note de MM. **Jean-Yves Le Bihan** et **René Dabard**, présentée par M. Henri Normant.

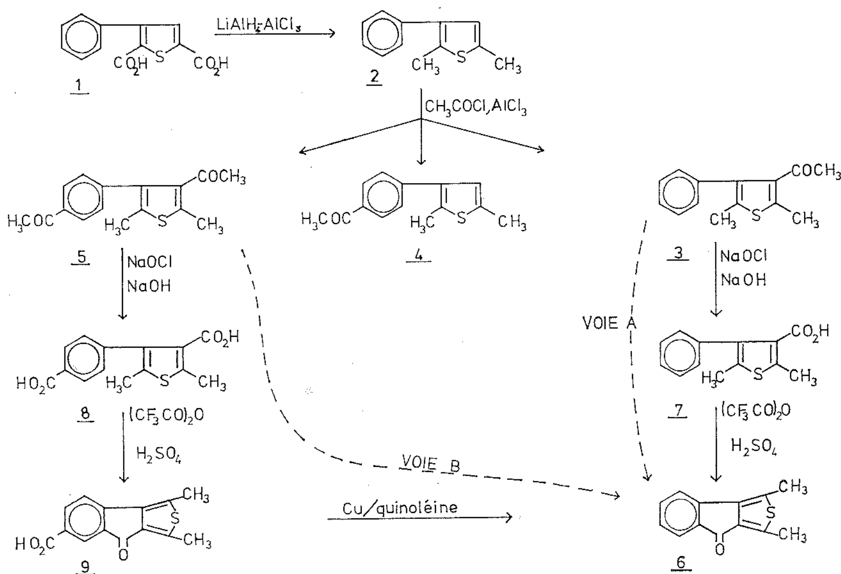
Une méthode de préparation de la diméthyl-1.3 indéno-(1.2-c) thiophénone-4 est proposée. La réduction polarographique de cette molécule est comparée à celle de molécule de structure voisine.

Dans le cadre d'une étude générale concernant les réactions de duplication observées lors de l'action des métaux hexacarbonyles $M(CO)_6$ (M = Cr, Mo, W) sur la fluorénone et ses dérivés [(1), (2)], nous avons préparé des molécules de constitution analogue. Nous avons retenu les indénothiophénones dont la structure dissymétrique permet d'envisager la formation de deux isomères au cours des réactions de duplication.

Nous avons déjà décrit (3) la synthèse et l'identification de quelques dérivés de l'indéno-(2.1-*b*) thiophénone-8; nous indiquons dans cette Note, une voie d'accès pratique aux indéno-(1.2-*c*) thiophénones-4 substituées.

La synthèse de l'indéno-(1.2-*c*) thiophénone-4, au départ du dibromo-3.4 thiophène, a été réalisée récemment par Mac Dowell et Jeffries (4); quelques dérivés diarylés-1.3 de cette cétone avaient déjà été obtenus, mais avec de très faibles rendements (5), par insertion du soufre à la dibenzyl-2.3 indénone-1. La méthode que nous préconisons pour accéder à la diméthyl-1.3 indéno-(1.2-*c*) thiophénone-4 correspond à la suite des transformations schématisée sur le tableau I.

Tableau I



La réduction de l'acide **1** par le mélange $LiAlH_4$-$AlCl_3$ conduit au phényl-3 diméthyl-2.5 thiophène ($C_{12}H_{12}S$), **2**, $É_{0,6}$ 92°C (Rdt 71 %). Selon les conditions de réaction choisies, l'acylation de **2** selon Friedel et Crafts donne des mélanges en proportions variables d'acétyl-4 phényl-3 diméthyl-2.5 thiophène ($C_{14}H_{14}OS$), **3**, F 45°C, de (*p*-acétylphényl)-3 diméthyl-2.5 thiophène ($C_{14}H_{14}OS$), **4**, F 95°C et de (*p*-acétylphényl)-3 acétyl-4 diméthyl-2.5 thiophène ($C_{16}H_{16}O_2S$), **5**, F 85°C.

L'addition d'une solution de **2** dans le dichloro-1.2 éthane à un large excès d'agent acylant, conduit principalement à **5** (Rdt 50 %), les isomères **3** et **4** sont en faible proportion (respectivement 3 et 10 %). Par contre, si à une mole de **2** dans le dichloro-1.2 éthane, on ajoute le complexe de Perrier (2 moles $AlCl_3$, 1 mole CH_3COCl) le dérivé monoacétylé **3** est plus abondant (36 %) que le dérivé diacétylé **5** (14 %). Les cétones **3**, **4** et **5** sont séparées par chromatographie sur colonne d'acide silicique et purifiées par chromatographie couche épaisse. Leur structure est établie sans ambiguïté par RMN (tableau II).

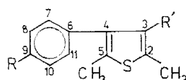


TABLEAU II

Molécules		Protons: C_6H_5 ou C_6H_4	COCH$_3$-3	COCH$_3$-9	CH$_3$-2	CH$_3$-5	H-3
2 R = H R' = H $(^a)$	δ (*)...	7,3 (s)	–	–	2,37 (s)		6,63 (s)
	I_r (*)...	5	–	–	6		1
3 R = H R' = $COCH_3$ $(^b)$	δ.....	7,34 (m)	1,80 (s)	–	2,54 (s)	2,24 (s)	–
	I_r.....	5	3	–	3	3	–
4 R = $COCH_3$ R' = H $(^b)$	δ.....	Cas $A'_2B'_2$ 7,73 (q) (J = 8 Hz)	–	2,57 (s)	2,40 (s)		6,73 (s)
	I_r.....	4	–	3	6		1
5 R = $COCH_3$ R' = $COCH_3$ $(^b)$	δ.....	Cas $A'_2B'_2$ 7,76 (q) (J = 8 Hz)	1,87 (s)	2,65 (s)	2,56 (s)	2,26 (s)	–
	I_r.....	4	3	3	3	3	–

(^{a}) Spectre enregistré dans CCl_4.
(^{b}) Spectre enregistré dans $CDCl_3$.
(*) δ exprimé en parties par million; I_r : intensité relative.
s : singulet; q : quadruplet; m : multiplet.

La diméthyl-1.3 indéno-(1.2-*c*) thiophénone-4, **6**, s'obtient à partir de **3** (voie A) ou plus avantageusement de **5** (voie B) (*cf.* tableau I).

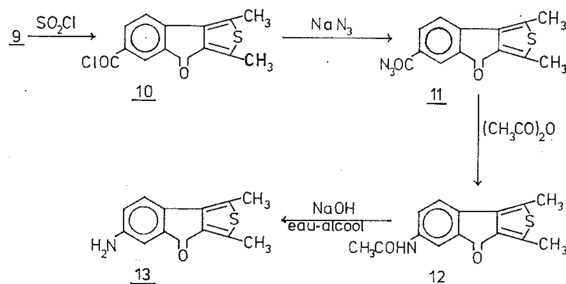
Voie A. — L'oxydation de **3** par l'hypochlorite de sodium en milieu basique conduit à l'acide **7** ($C_{13}H_{12}O_2S$), F 115°C (Rdt 75 %). Après cyclisation de **7** dans le mélange anhydride trifluoroacétique-acide sulfurique concentré, la cétone **6** ($C_{13}H_{10}OS$), F 85°C, est obtenue avec un rendement de 55 %; oxime ($C_{13}H_{11}NOS$), F 190°C.

Voie B. — L'oxydation de **5** donne le diacide **8** ($C_{14}H_{12}O_4S$), F 180°C (Rdt 98 %); après cyclisation, on isole l'acide **9** ($C_{14}H_{11}O_3S$), F 290°C (Rdt 87 %) [ester méthylique ($C_{15}H_{12}O_3S$), F 178°C]. Enfin, la décarboxylation de l'acide **9** par chauffage dans la quinoléine en présence de poudre de cuivre conduit à la cétone **6** avec un rendement de 80 %.

Cette méthode (voie B) permet d'isoler la diméthyl-1.3 indéno-(1.2-*c*) thiophénone-4 avec un rendement global de 25 %, calculé à partir de l'acide **1**. Nous avons tenté de préparer des dialcoyles-1.3 indéno-(1.2-*c*) thiophénone-4; l'action des lithiens sur l'acide **1** ou des cadmiens sur le chlorure d'acide correspondant ne nous a pas conduit aux cétones attendues.

Quelques dérivés de la cétone **6** sont accessibles au départ de l'acide **9**. L'amino-6 diméthyl-1.3 indéno-(1.2-*c*) thiophénone-4 se prépare en réalisant la suite des réactions schématisée sur le tableau III.

Tableau III



L'acide **9** est transformé en chlorure d'acide ($C_{14}H_9O_2SCl$), **10**, F 185-186°C (Rdt 70 %), qui après addition d'azoture de sodium donne l'azide ($C_{14}H_9O_2N_3S$), **11**, F 145°C (Rdt 98 %). Par transposition de **11** dans l'anhydride acétique, on obtient le dérivé acétamidé ($C_{15}H_{13}O_2NS$), **12**, F 308-309°C, avec un rendement de 78 %. L'hydrolyse basique de **12** conduit à l'amino-6 diméthyl-1.3 indéno-(1.2-*c*) thiophénone-4 ($C_{13}H_{11}ONS$), **13**, F 138-140°C (Rdt 50 %).

Comportement polarographique des indénothiophénones. — L'indéno-(2.1-*b*) thiophénone-8, **14**, (oxime **15**) et la diméthyl-1.3 indéno-(1.2-*c*) thiophénone-4, **6**, (oxime **16**) sont réductibles à l'électrode à goutte de mercure. Elles présentent des polarogrammes analogues à

ceux de la fluorénone, **17**, (oxime **18**) et de la fluorénone chrome tricarbonyle, **19** (oxime **20**) ([2]). On observe deux vagues dont les hauteurs relatives varient avec le pH mais dont la hauteur totale correspond à deux Faraday.

Les polarogrammes des oximes correspondantes présentent dans la zone des pH étudiés, les caractéristiques signalées par P. Souchay ([6]), pour la benzaldoxime : une vague unique en milieu acide et une vague en S en milieu neutre ou basique.

Le tableau IV rassemble les valeurs de $E_{1/2}$ (en volt E. C. S.) relatives aux composés étudiés pour les pH 2,3, 9,7 et 11,7.

TABLEAU IV

$E_{1/2}$		Composés							
		17	**19**	**14**	**6**	**18**	**20**	**15**	**16**
pH	2,3.......	0,72 0,85	0,57 0,76	0,70 Ind.	0,82 1,17	0,59	0,55	0,60	0,67
	6,9.......	0,92 1,03	0,81 1,0	0,96 Ind.	1,23 1,29	0,90	0,86	0,92	1,05 (s)
	11,7.......	1,21 1,33	1,0 1,27	1,02 1,27	1,31 1,66	1,31	1,20	1,30 (s)	1,45 (s)

La cétone **6** se réduit à des potentiels nettement plus élevés que la fluorénone et l'indéno-(2.1-*b*) thiophénone-8. Cette plus grande difficulté de réduction de **6** peut être reliée aux résultats des réactions de duplication réalisées par action de $W(CO)_6$ sur les cétones **6**, **17** et **14** ([7]).

Cétone........	**6**	**17**	**14**
Duplication (%).........	10	80	70

Des résultats plus complets sur ces réactions de duplication feront l'objet d'une prochaine Note.

(*) Séance du 24 janvier 1972.

([1]) E. R. ATKINSON, P. LEVINS et T. DICKERMAN, *Chem. and Ind.*, 1964, p. 934.
([2]) G. BRULÉ, *Thèse 3e cycle*, Rennes, 1969.
([3]) R. DABARD et J. Y. LE BIHAN, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 311.
([4]) D. W. H. MAC DOWELL et A. T. JEFFRIES, *J. Org. Chem.*, 35, 1970, p. 871.
([5]) Y. POIRIER et N. LOZAC'H, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1062.
([6]) P. SOUCHAY et S. SER, *J. Chim. Phys.*, 49, 1952, p. 1720.
([7]) G. BRULÉ et J. Y. LE BIHAN (à paraître).

Laboratoire de Chimie organique E,
Université de Rennes,
avenue du Général-Leclerc,
35-Rennes-Beaulieu,
Ille-et-Vilaine.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Les règles de Woodward-Hoffmann et le principe d'exclusion de Pauli.* Note (*) de M. **André Rassat**, présentée par M. Louis Néel.

1. L'énoncé des règles de Woodward-Hoffmann fait intervenir habituellement la « conservation de la symétrie orbitale » ([1]). La description des molécules en termes d'orbitales moléculaires n'est cependant qu'une première approximation qui suppose les électrons indépendants ([2]). Il faut, en outre, remarquer que Woodward et Hoffmann eux-mêmes ont présenté leur règle d'une façon différente qui élimine totalement la notion d'orbitale et de symétrie de la molécule dans son ensemble : « Une transformation péricyclique est permise par symétrie dans l'état fondamental quand le nombre total de composants $(4q+2)_s$ ou $(4r)_a$ est impair » ([3]). Cette dernière formulation ne semble pas avoir reçu toute l'attention qu'à notre avis elle mérite.

2. Dans cette Note, nous présentons une expression plus simple des règles de Woodward-Hoffmann, qui peut se résumer en une règle de parité : « La chimie est impaire ».

De façon plus précise, si on considère une réaction péricyclique ([3]) mettant en jeu un certain nombre de doublets électroniques (de liaison ou libres), nous définissons la « parité stéréochimique » en considérant la configuration des molécules de départ et d'arrivée. Sont *impairs*, d'un point de vue stéréochimique, les processus conduisant à une inversion de configuration ou à un nombre impair d'inversions. Par exemple, un processus antarafacial ([4]), un processus conrotatoire ([5]) est impair. [Dans le cas d'un processus conrotatoire, cette définition peut paraître *ad-hoc;* en fait, Woodward et Hoffmann ont montré ([6]) qu'un processus conrotatoire correspond à une inversion]. Sont *pairs*, d'un point de vue stéréochimique, les processus conduisant à une ou plusieurs rétentions de configuration ou à un nombre pair d'inversions (ou de processus impairs). Par exemple, un processus suprafacial ([4]), un processus disrotatoire ([5]) est pair.

Avec ces définitions, nous formulons les règles de Woodward-Hoffmann de la façon suivante : « Pour qu'une réaction péricyclique soit possible dans l'état fondamental, la somme du nombre de doublets mis en jeu dans cette réaction et du nombre de processus impairs doit être impaire ».

Pour rendre compte des réactions photochimiques, il faut définir une excitation électronique comme un processus impair. La règle peut alors se généraliser : « Les réactions péricycliques possibles sont celles pour lesquelles la somme du nombre de doublets et du nombre des processus impairs est impaire ».

D'une façon plus générale, on peut définir la parité totale d'une réaction comme la parité de la somme du nombre de doublets électroniques et du nombre de processus impairs. Avec cette définition, les règles de Woodward-Hoffmann se formulent : « *les réactions péricycliques possibles sont des processus impairs* ».

Comme Woodward l'a montré ([7]), l'aromaticité est compatible avec les règles de Woodward-Hoffmann : Si on considère dans une molécule aromatique à $4n + 2$ électrons ([8]) l'échange formel des doublets entre deux formules de Kékulé, ceci est un processus péricyclique permis au sens de Woodward-Hoffmann. La règle de parité est aussi vérifiée : il y a un nombre impair de doublets et pas d'inversion. De même, un système de Möbius (ou anti-Hückel) ([9]) est aromatique s'il possède $4n$ électrons : ici encore, l'échange formel des doublets π entre deux formules de Kékulé est un processus péricyclique permis. La règle de parité est encore vérifiée : il y a un nombre pair de doublets et un processus impair (cheminement le long de la bande de Möbius).

3. On peut observer que cette règle de parité, qui n'est qu'une simple paraphrase des règles de Woodward-Hoffmann ([3]) s'applique également aux réactions de substitutions nucléophiles ([10]) (SN_2 : deux doublets mis en jeu et une inversion; SN'_2 : trois doublets mis en jeu et rétention) ([11]) ou électrophiles ([12]) (un doublet mis en jeu et rétention), et aux réactions d'addition *trans* sur les doubles liaisons. Cette règle de parité est donc analogue aux règles de Dewar ([13]), de Zimmermann ([14]), ou autres [([15]), ([16])]. Son énoncé est en tout cas plus simple.

4. Nous pensons que cette formulation reflète une propriété fondamentale des réactions chimiques. Comme la stéréochimie des réactions les plus simples qui obéissent à la règle de parité (SN_2 et SE_2) peut se déduire de la règle de répulsion maximale des doublets ([17]), elle-même conséquence du principe d'exclusion de Pauli ([18]), notre conclusion est la suivante : la seule hypothèse nécessaire pour « démontrer » les règles de Woodward-Hoffmann est la propriété fondamentale d'un système d'électrons, à savoir que ceux-ci obéissent à la statistique de Fermi-Dirac ([19]). [Le principe d'exclusion de Pauli est une proposition équivalente de cette propriété ([20]).] Les « démonstrations » des règles de Woodward-Hoffmann qui utilisent la symétrie totale du système ([21]), ou les orbitales moléculaires [localisées ([22]) ou délocalisées ([1]), ([23])] ou la méthode des liaisons de valence ([24]), sont équivalentes. Elles font appel de façon plus ou moins explicite au principe d'exclusion de Pauli, en rajoutant des concepts qui sont des superstructures dues aux techniques de calcul utilisées.

Les résultats expérimentaux [([1]), ([25])], sont distincts de ces concepts et peuvent s'exprimer uniquement à l'aide des formules de Lewis ([26]) et de la notion d'inversion ou de rétention sur un atome ([1]). La liaison

par paire d'électrons et la stéréochimie des molécules sont en effet des propriétés fondamentales des électrons.

5. On peut remarquer que la forme des molécules simples peut être prédite à partir de la notion de doublet électronique et de la répulsion de ces doublets, qui sont des conséquences directes du principe d'exclusion de Pauli [(17), (18)]. D'autres théories [orbitales moléculaires et règles de Walsh (27), règles de Parr (28)] donnent les mêmes résultats. Les hypothèses et les conclusions sont identiques (28). On peut donc se demander si ces dernières théories ne sont pas des paraphrases de la théorie la plus simple.

En effet, les propriétés physiques et chimiques des atomes et des molécules dépendent, d'une part des interactions électrons-électrons, électrons-noyaux et noyaux-noyaux, et d'autre part, du fait que les électrons sont des fermions. A condition de conserver le principe d'exclusion de Pauli, on peut vérifier que les prévisions qualitatives des propriétés de systèmes chimiques ne dépendent pas des valeurs des interactions, ou même parfois de la forme de l'hamiltonien : les diverses méthodes d'approximation de la chimie théorique fournissent en général les mêmes conclusions qualitatives.

Par contre, si on attribue à l'électron les caractéristiques d'un boson, il est facile de voir que le calcul des propriétés physiques et chimiques des atomes et des molécules donne des résultats totalement différents, quelles que soient les méthodes de calcul utilisées (29).

6. *En conclusion*, il ne nous paraît pas nécessaire de rajouter des concepts issus des techniques de calcul pour décrire les propriétés des molécules, quand des modèles simples, qui gardent le caractère fondamental des électrons d'être des fermions, rendent compte qualitativement des résultats expérimentaux.

(*) Séance du 17 janvier 1972.

(1) R. B. WOODWARD et R. HOFFMANN, *The conservation of orbital symmetry*, Verlag Chemie, Weinheim, 1970.

(2) R. S. MULLIKEN, *Phys. Rev.*, 41, 1932, p. 49; G. BERTHIER, dans *Aspects de la Chimie quantique contemporaine*, Colloque International du C. N. R. S., Paris, 1971, p. 49.

(3) Réf. (1), p. 169.

(4) Réf. (1), p. 65.

(5) Réf. (1), p. 38.

(6) Réf. (1), p. 170.

(7) R. B. WOODWARD, *Symposium on Orbital Symmetry Correlations in Organic Reactions*, Cambridge (G. B.), 9 janvier 1969.

(8) E. HÜCKEL, *Z. Physik*, 70, 1931, p. 204.

(9) E. HEILBRONNER, *Tetrahedron Letters*, 1964, p. 1923.

(10) P. WALDEN, *Salts, Acids and Bases, Electrolytes and Stereochemistry*, Mc Graw Hill, New-York, 1929.

(11) G. STORK et W. N. WHITE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 4606.

(12) Travaux de E. D. HUGHES, C. K. INGLOD, F. R. JENSEN et O. A. REUTOV cités par D. J. CRAM, dans *Fundamentals of Carbanion Chemistry*, Academic Press, New York, 1965, p. 118-120.

([13]) *Cf.* M. J. S. Dewar, *Angew. Chem. Internat. Ed.*, 10, 1971, p. 761.
([14]) *Cf.* H. E. Zimmermann, *Angew. Chem. Internat. Ed.*, 8, 1969, p. 1.
([15]) *Cf.* aussi : Nguyen Trong Anh, *Les Règles de Woodward-Hoffmann*, Ediscience, Paris, 1970, p. 143.
([16]) *Cf.* aussi une règle de parité, par J. J. C. Mulder et L. J. Oosterhoff, in *Aromaticity, Pseudo-aromaticity, Anti-aromaticity*, E. D. Bergmann et B. Pullmann, Ed., Israel Academy of Science, Jerusalem, 1971, p. 34.
([17]) R. J. Gillespie, *Angew. Chem., Internat. Ed.*, 6, 1967, p. 819.
([18]) P. G. Dikens et J. W. Linnett, *Quart. Rev.*, 9, 1957, p. 339.
([19]) P. M. A. Dirac, *The Principles of Quantum Meehanics*, Clarendon Press, Oxford, 1958, (4e éd.), p. 207.
([20]) J. C. Slater, *Phys. Rev.*, 38, 1931, p. 1109; *cf.* D. R. Bates, *Quantum Theory, 2. Aggregates of Particles*, p. 26 et 326, Academic Press, Londres, 1962.
([21]) H. C. Longuet-Higgins et E. W. Abrahamson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 2045.
([22]) J. P. Malrieu (à paraître).
([23]) K. Fukui et H. Fujimoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40, 1967, p. 2018 et articles antérieurs.
([24]) W. T. A. M. Van der Lugt et L. J. Oosterhoff, *Chem. Comm.*, 1968, p. 1235; *J. Amer Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 6042.
([25]) *Cf.* E. Havinga et J. L. M. A. Schlatmann, *Tetrahedron*, 16, 1961, p. 151.
([26]) G. N. Lewis, *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, Dover, New-York, 1966.
([27]) A. D. Walsh, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 2260, 2266, 2296 et 2301.
([28]) Y. Takahata, G. W. Schnuelle et R. C. Parr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 784.
([29]) *Cf.* I. N. Lévine, *Quantum Chemistry* (vol. I), Allyn and Bacon, Boston, 1970, p. 278.

Département de Recherche fondamentale,
Laboratoire
de Chimie organique physique
du Centre d'Études nucléaires
de Grenoble,
Équipe n° 20 associée au C. N. R. S.
et
Université Scientifique et Médicale
de Grenoble,
C. E. N. G., Cedex n° 85,
38-*Grenoble-Gare, Isère.*

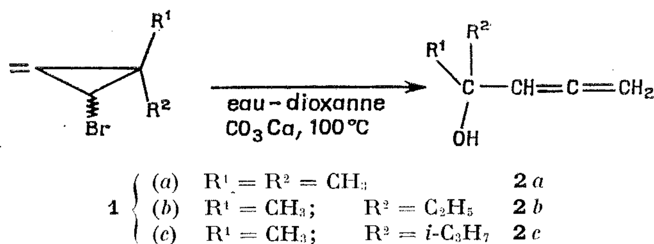
CHIMIE ORGANIQUE. — *L'hydrolyse en milieu tamponné des bromo-1 méthylène-2 cyclopropanes substitués, une nouvelle voie d'accès aux alcools α-alléniques*. Note (*) de MM. **Honoré Monti**, **Gilbert Leandri** et **Marcel Bertrand**, transmise par M. Max Mousseron.

L'hydrolyse en milieu tamponné de bromo-1 dialkyl-2.2 méthylène-3 cyclopropanes ou des analogues spiranniques conduit à peu près exclusivement à des alcools α-alléniques tertiaires, à côté de quantités minimes de cétones α, β-éthyléniques.

On connaît plusieurs méthodes de synthèse des alcools α-alléniques [(1) et ref. citées, (2)]. Il semble cependant que l'accès aux alcools tertiaires soit particulièrement malaisé, et l'addition du dibromocarbène aux alcools α, β-éthyléniques suivie de réduction au moyen d'un alkyl-lithium est la voie de synthèse la plus sûre dont on dispose actuellement (3).

Des études en cours portant sur la réactivité des composés de la série du méthylènecyclopropane (4) nous ont amenés à prospecter des schémas réactionnels susceptibles de conduire aux méthylènecyclopropylcarbinols par l'intermédiaire de bromo-1 dialkyl-2.2 méthylène-3 cyclopropanes (5), et à nous intéresser à la chimie de ces dérivés.

Ces substrats facilement accessibles par réduction des dibromo-1.1 dialkyl-2.2 méthylènecyclopropanes (6) au moyen de l'hydrure de tri *n*-butylétain (7) sont hydrolysés à chaud en milieu H_2O-dioxanne tamponné par $CaCO_3$ et donnent, avec des rendements à peu près quantitatifs, des alcools α-alléniques tertiaires suivant le schéma 1.



1 (*a*) $R^1 = R^2 = CH_3$ — **2** *a*
1 (*b*) $R^1 = CH_3$; $R^2 = C_2H_5$ — **2** *b*
1 (*c*) $R^1 = CH_3$; $R^2 = i\text{-}C_3H_7$ — **2** *c*

Schéma 1

L'identification des alcools **2** *a*, **2** *b*, et **2** *c* repose sur leurs données infrarouge et RMN (*voir* tableau)

Cette méthode peut être étendue aux bromo-1 méthylène-2 spiro-[2.*n*] alcanes **3** (schéma 2). A titre d'exemple, l'hydrolyse du bromo-1 méthylène-2

spiro-[2.5] octane (**3** avec $n = 5$) en milieu tamponné par $CaCO_3$ conduit à l'alcool attendu **4** avec un haut rendement. On note dans le spectre infrarouge de l'acool 4 la présence des bandes d'absorption caractéris-

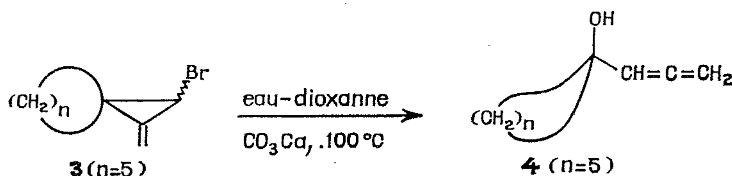
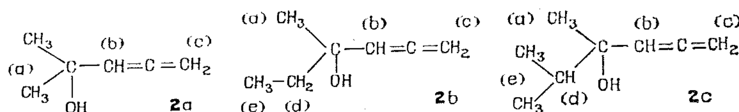


Schéma 2

tiques de la fonction alcool et de l'enchaînement allénique terminal [ν (OH) : 3 450 cm^{-1}, ν (C—O) vers 1060 cm^{-1}, ν_{as} >C=C=C< 1950 cm^{-1}, W=C=C<H,H : 845 cm^{-1}].

TABLEAU



	2a	2b	2c
Infrarouge (cm^{-1}) :			
ν (OH)	3 370	3 390	3 420
ν (C—O)	1 150	1 125	1 145
ν_{as} (>=.=<)	1 960	1 960	1 960
W (=CH_2)	845	845	845
RMN ($\delta.10^{-6}$) :			
(*a*)	1,28 (S)	1,22 (S)	1,20 (S)
(*b*)	AB² centré à 5,27 et 4,77	AB² centré à 5,19 et 4,80	
(*c*)	AB² centré à 5,22 et 4,79		
(*d*)	–	0,89 (*t*)	1,68 (*m*)
(*e*)	–	1,53 (*q*)	0,90 (*d*)

Cette nouvelle voie d'accès aux alcools α-alléniques tertiaires par fonctionnalisation des hydrocarbures alléniques en trois étapes [addition de CBr_2, réduction par $(n\text{-}C_4H_9)_3SnH$, hydrolyse] est particulièrement séduisante, la synthèse des diènes cumulés les plus diversifiés ne posant plus beaucoup de problèmes actuellement [([8]) et réf. citées].

L'étude de la transposition en catalyse acide d'alcools α-alléniques secondaires en cétone α, β-éthyléniques a mis en évidence la remarquable stéréospécificité de la réaction (9). Son extension aux alcools tertiaires **2** et **4** constitue un problème intéressant, en particulier sur le plan d'une stéréosélectivité possible de la réaction dans le cas des alcools **2**.

(*) Séance du 17 janvier 1972.

(1) R. Maurin, *Thèse*, Marseille, 1971.
(2) R. Gelin, S. Gelin et M. Albrand, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 4146.
(3) M. Bertrand et R. Maurin, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6122.
(4) H. Monti et M. Bertrand, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 612.
(5) G. Leandri, H. Monti et M. Bertrand, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 560.
(6) A. Bezaguet, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3371.
(7) W. Rahman et H. G. Kuivila, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 772.
(8) A. Bezaguet, *Thèse*, Marseille, 1967.
(9) M. Bertrand et J. Legras, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 762.

Laboratoire
associé au C. N. R. S. n° 109,
Faculté des Sciences,
place Victor-Hugo,
13-Marseille, 3e,
Bouches-du-Rhône.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *L'état moléculaire de l'eau.*

Note (*) de M. **Jacques Duclaux**, Membre de l'Académie.

La conception des liaisons dénombrables fournit une représentation satisfaisante des principales propriétés de l'eau : chaleur spécifique, chaleur de vaporisation, densité. Il ne s'agit encore que d'une approximation, mais la voie à suivre est tracée.

Les propriétés particulières de l'eau ont été expliquées de plusieurs manières. Röntgen l'a considérée comme une solution de glace, c'est-à-dire de molécules groupées comme elles le sont dans la glace solide. D'autres invoquent des interactions entre molécules, analogues à celles qu'a suggérées l'étude des gaz. C'est la comparaison avec l'expérience qui indiquera la meilleure voie.

L'idée de Röntgen peut être développée en faisant appel à la notion de liaison dénombrable. L'eau est constituée par un mélange de molécules associées en plus ou moins grand nombre. Nous donnerons aux moins associées, selon Sutherland, le nom de *hydrol*, les plus gros agrégats étant le *polyhydrol*, et nous voulons connaître le degré d'association de chaque espèce, leurs proportions relatives en fonction de la température et leurs propriétés, pour en déduire celles de l'eau.

Le problème peut être résolu par la voie empirique, qui a déjà donné de bons résultats dans l'étude des gaz. Elle consiste ici à donner aux diverses grandeurs susceptibles d'intervenir des valeurs arbitraires, et à faire varier ces valeurs jusqu'à ce qu'elles donnent une représentation correcte.

Ces essais ont conduit à une représentation provisoire acceptable. L'hydrol est formé de molécules simples et le polyhydrol de molécules triples, comme l'avait déjà proposé Sutherland. Elles sont en équilibre suivant la loi d'actions de masses

(1) $$C_1^3 = KC_3$$

C_1 et C_3 étant les concentrations moléculaires des éléments simples ou triples.

La constante de réaction K varie comme la puissance 3 de la température

$$K = K_0\left(\frac{T}{T_0}\right)^3.$$

A 0°, 1000 g d'eau contiennent 600 g de polyhydrol.

Chaleur spécifique. — On sait que la chaleur spécifique de l'eau est le double de ce qu'elle devrait être : le chiffre normal est donné à la fois par la glace solide et par la vapeur. Cette anomalie a été attribuée depuis longtemps à la chaleur nécessaire pour la dissociation d'une partie du polyhydrol quand la température augmente : soit Q cette chaleur. La comparaison avec l'expérience conduit à lui donner la valeur 7 920 cal pour 18 g de polyhydrol dissocié entièrement. Les résultats du calcul sont donnés par le tableau I. Ils sont satisfaisants, sauf pour la température la plus basse (5°C); car l'écart moyen n'atteint pas 2/1000; l'incertitude expérimentale étant environ 1/1000.

Tableau I

Chaleur spécifique

t	Calculé	Observé
5	0,989	1,005 — 0,016
15	0,997	1,001 — 0,004
25	0,999	0,999 0
35	1,000	0,999 + 0,001
45	1,002	0,999 + 0,003
55	1,001	0,999 + 0,002
65	1,005	1,001 — 0,004
75	1,002	1,002 0
85	1,005	1,004 + 0,001
95	1,003	1,006 — 0,003

La chaleur spécifique réelle de l'eau, c'est-à-dire le chiffre corrigé de la chaleur de dissociation, est alors 0,4665, très voisine de celle de la glace (0,502) et de la vapeur (0,482). L'anomalie a disparu. Il est admis que cette chaleur réelle, ainsi que la chaleur de dissociation, sont indépendantes de la température. Cette hypothèse crée des difficultés et ne sera peut-être pas maintenue : elle a été choisie parce qu'elle était la plus simple.

Chaleur de vaporisation. — Elle peut être calculée sur les mêmes bases. A toute température, elle est égale à la somme de la chaleur Q_1 nécessaire pour la dissociation des molécules complexes, et de la chaleur de vaporisation Q_2 des molécules simples, soit préexistantes, soit formées par la dissociation. En d'autres termes, une molécule complexe doit se dissocier avant de prendre l'état gazeux. La chaleur de dissociation est, comme nous l'avons dit, 7 920 cal.g pour 18 g d'eau. La chaleur de vaporisation des molécules simples est 5 960 cal pour 18 g et nous admettons encore, avec les mêmes réserves, qu'elle est indépendante de la température.

Les résultats du calcul sont donnés par le tableau II. Entre 10 et 80° la concordance entre le calcul et l'expérience est très bonne, les écarts étant toujours inférieurs à 1/1000. Au voisinage de 0° nous retrouvons

l'anomalie déjà signalée pour les chaleurs spécifiques et l'écart dépasse le millième. Au-dessus de 80°, nous pouvions nous attendre à trouver des chiffres un peu trop grands, car le calcul admet que dans la vapeur toutes les liaisons sont rompues et que l'association y est nulle. Or il est bien connu que la densité de la vapeur est plus grande que celle d'un gaz parfait et que, par suite, l'association y est appréciable; elle peut entraîner une erreur de quelques millièmes.

TABLEAU II

Chaleur de vaporisation

t	Calculé	Observé	
0	595,1	595,9	— 0,8
10	589,9	590,4	— 0,5
20	584,6	584,9	— 0,3
30	579,2	579,5	— 0,3
40	573,9	574,0	— 0,1
50	568,5	568,5	0
60	563,2	563,2	0
70	557,8	557,5	+ 0,3
80	552,5	551,7	+ 0,8
90	547,1	545,8	+ 1,3
100	541,7	539,5	+ 2,2

VOLUME SPÉCIFIQUE. — Le volume d'une masse d'eau est la somme des volumes de l'hydrol et du polyhydrol, puisque nous admettons qu'ils sont sans action l'un sur l'autre. Il est donc calculable, si nous connaissons les proportions relatives des deux constituants. Mais la situation est ici moins favorable que pour la chaleur spécifique ou la vaporisation.

La quantité qui se prête le mieux au calcul n'est pas le volume sous pression constante, mais la pression sous volume constant, qui est connue avec une précision bien moindre.

La plus grande précision étant nécessaire, j'ai dû étudier la dilatation sous pression constante. Mais elle fait intervenir deux inconnues, la dilatation propre de l'hydrol et celle du polyhydrol, auxquelles il faut attribuer des valeurs arbitraires. La comparaison avec les chiffres expérimentaux conduit à admettre pour densité de l'hydrol à 0° le nombre 1,1714 et pour la dilatation la formule linéaire

$$V_t = V_0 (1 + 0,00168\, t).$$

Pour le polyhydrol, la densité admise est celle de la glace, soit 0,9176. Résultats dans le tableau III.

La concordance est moins bonne ici; mais il faut remarquer que les différences sont exprimées en dix-millièmes, et non en millièmes. Nous retrouvons pour la troisième fois une anomalie à 0° : elle correspond à une erreur de 3 % dans la quantité de polyhydrol.

TABLEAU III

Volume spécifique

t	Calculé	Observé
0	0,9949	1,0001 — 0,0052
10	0,9984	1,0003 — 0,0019
20	1,0014	1,0018 — 0,0004
30	1,0051	1,0044 + 0,0007
40	1,0092	1,0078 + 0,0014
50	1,0136	1,0121 + 0,0015
60	1,0183	1,0171 + 0,0012
70	1,0234	1,0227 + 0,0007
80	1,0287	1,0290 + 0,0003
90	1,0346	1,0359 — 0,0013
100	1,0409	1,0434 — 0,0025

Les résultats sont donc imparfaits, et demanderont des retouches. Mais ils suffisent pour définir la voie à suivre pour arriver à expliquer les propriétés de l'eau; l'application de la notion de liaison dénombrable sous sa forme quantitative. Les idées de Röntgen sont vérifiées : l'excès de chaleur spécifique et les anomalies de la dilatation sont dues à la dissociation de molécules complexes.

Dans tout ce qui précède, nous avons admis que l'hydrol était $(H_2O)_1$ et le polyhydrol $(H_2O)_3$. L'accord avec l'expérience reste le même si l'hydrol est $(H_2O)_n$ et le polyhydrol $(H_2O)_{3n}$ et le plus probable est que n est supérieur à 1. D'autres considérations seront nécessaires pour fixer sa valeur.

Le détail des calculs sera donné dans une autre publication.

(*) Séance du 14 février 1972.

École pratique des Hautes Études,
13, *rue Pierre Curie,*
75-*Paris,* 5e.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Action des ultrasons sur les solutions aqueuses de rouge d'alizarine S.* Note (*) de M. **René Thomas** et Mlle **Elsa Simon**, présentée par M. Georges Champetier.

Des solutions aqueuses de rouge d'alizarine S, de concentrations diverses, irradiées par un champ ultrasonore, subissent une décoloration après quelques heures de traitement. Cette évolution est suivie quantitativement par colorimétrie et spectrophotométrie. Il semble que l'ionisation partielle de l'eau, due à l'action des ultrasons, soit responsable de cette décoloration.

Un nombre déjà considérable de travaux ont montré que les ultrasons étaient capables d'influencer le cours normal de certaines réactions chimiques aussi diverses que réduction (1), oxydation (2), polymérisation (3) ou dépolymérisation (4), pour ne citer que les principales. En particulier, on a montré que des molécules absorbant dans une région déterminée du spectre visible pouvaient être décolorées lorsqu'elles étaient placées dans un champ ultrasonore sous certaines conditions (5).

Aussi, l'objet de cette Note est-il de poursuivre cette étude et d'examiner le comportement du rouge d'alizarine S vis-à-vis des ultrasons.

a. Conditions expérimentales. — Les solutions de rouge d'alizarine S (dihydroxy-1.2 anthraquinone-sulfonate-3 de sodium) sont préparées par pesée puis dissolution dans une eau bidistillée, soigneusement dégazée par ébullition sous vide, puis saturée par barbotage soit avec de l'air, soit avec de l'argon (6). Soumises à un faisceau d'ondes ultrasonores (1 MHz, 1 W) à 25° C, elles sont alors étudiées par colorimétrie et spectrophotométrie.

b. Résultats. — Ces solutions, dont les concentrations vont de $1{,}02.10^{-3}$ à $10{,}2.10^{-3}$ g/l présentent un maximum d'absorption de la lumière à 530 nm, longueur d'onde sur laquelle on règle le colorimètre pour tracer la droite de Beer-Lambert [*fig* 1 (*a*)].

Influence du peroxyde d'hydrogène. — A chacune de ces solutions on ajoute 1 % de peroxyde d'hydrogène à 10, 20 ou 30 volumes, et l'on note pour chacune d'elles la valeur de la densité optique. Celle-ci est invariable, tous les points se situant sur la droite définie précédemment.

Influence des ultrasons. — Les essais sont faits sur des solutions de colorant titrant $2.04.10^{-3}$ et $4{,}08.10^{-3}$ g/l, saturées d'air ou d'argon, en notant au colorimètre l'évolution de la décoloration [*fig.* 1 (*b*) et (*b'*)] et en traçant quelques spectres d'absorption en fonction du temps (*fig.* 2).

On voit ainsi que la réaction suit une cinétique d'ordre nul et que la constante de vitesse est sensiblement la même quelles que soient la concentration ou la nature du gaz de cavitation. Cette constante, calculée graphiquement, a pour valeur moyenne $k = 0,0153.10^{-5}$ mole.l^{-1}.mn^{-1}.

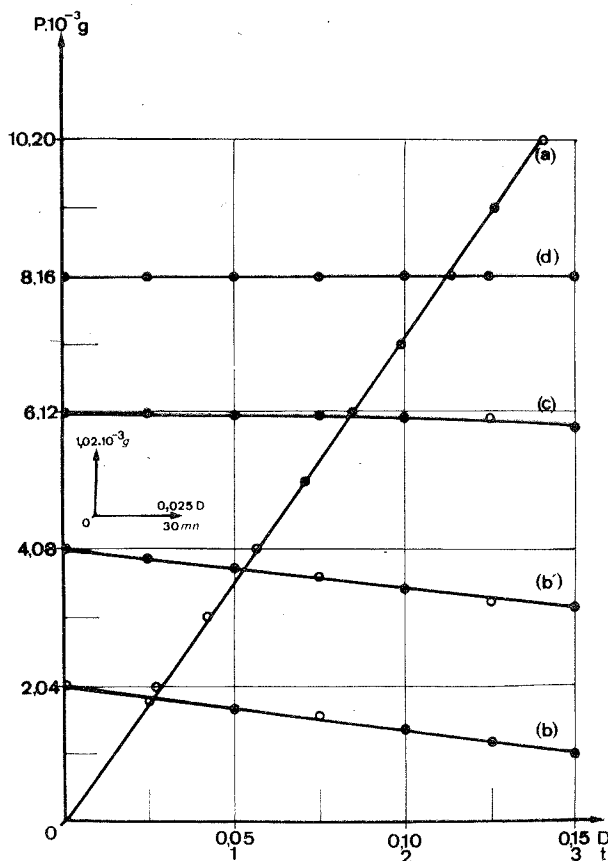


Fig. 1. — Variation de la concentration en fonction du temps d'irradiation.
(*b*) et (*b'*) : ultrasons seuls; (*c*) avec eau dégazée; (*d*) : en présence de substances organiques.

Inhibiteurs. — Avec une eau totalement dégazée, on n'observe ni cavitation ni modification de la couleur, pendant la première heure tout au moins; puis, par suite de la dissolution progressive et partielle de l'air en contact avec la surface de l'eau, des bulles de cavitation apparaissent peu à peu en même temps qu'une lente atténuation de la teinte [*fig.* 1 (*c*)]. Par contre, l'addition de 5 % en volume, au maximum, de substances organiques volatiles, non conductrices et à tension de vapeur élevée telle que l'oxyde de méthyle, l'oxyde d'éthyle, l'acétone et la méthyléthylcétone suppriment à peu près toute cavitation et rendent inefficace l'action des ultrasons [*fig.* 1 (*d*)] comme cela a déjà été montré par ailleurs.

c. DISCUSSIONS. — On sait que l'eau soumise à un champ ultrasonore donne naissance aux radicaux OH, H, H_2O et même H_2O_2 ([6]). Saturée avec de l'air, on y décèle également les ions NO_2^- et NO_3^-.

Quels sont, parmi ces composés, ceux qui sont susceptibles de jouer un rôle dans la décoloration des solutions? Certainement pas le peroxyde d'hydrogène qui, on l'a vu, ne modifie par la transmission optique aux concentrations où il est présent ([7]).

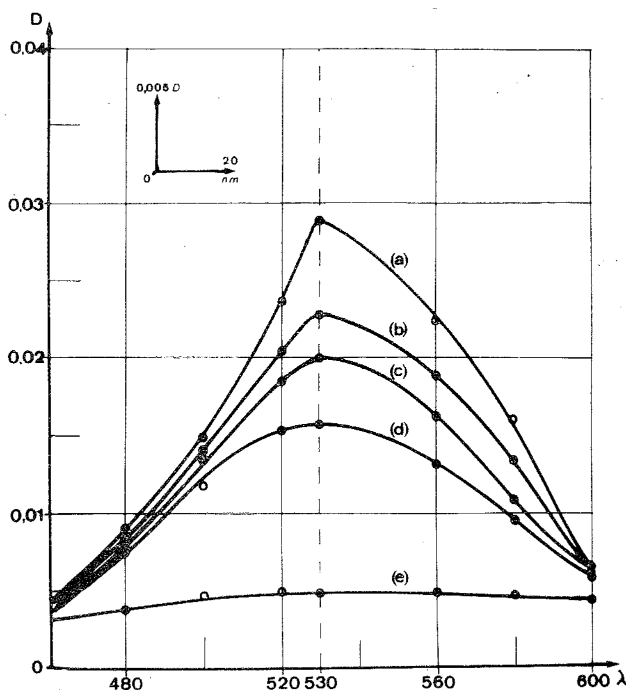


Fig. 2. — Évolution du spectre d'absorption en fonction du temps d'irradiation : (*a*) 0 h; (*b*) 1 h; (*c*) 2 h; (*d*) 3 h; (*e*) 6 h.

On sait, de plus, que la décoloration se produit dans l'eau exempte d'air mais saturée d'argon, ce qui exclut l'action des ions NO_2^- et NO_3^-.

Restent alors les radicaux OH, H et H_2O dont il est difficile de dire lequel des trois a le plus d'influence dans le processus de décoloration qui peut être aussi bien une réduction qu'une oxydation.

L'identification des produits obtenus au cours de la décoloration pourrait lever l'ambiguité sur le devenir de la molécule; mais une étude par chromatographie sur papier s'est révélée vaine.

On peut, par contre, affirmer que cette molécule est détruite, ce que confirme le fait que la hauteur du pic d'absorption des solutions diminue avec le temps d'irradiation tout en restant à la même longueur d'onde,

et qu'il n'en apparaît pas d'autre (*fig.* 2). Par ailleurs, rien n'interdit de penser que parmi les produits de dégradation, il en est qui soient susceptibles de contribuer, eux aussi, à l'évolution du système comme cela a été prouvé dans le cas de l'hydrolyse du saccharose ([8]).

d. CONCLUSIONS. — La décoloration du rouge d'alizarine S par les ultrasons est un fait expérimental qui confirme les études entreprises par des chercheurs sur d'autres colorants ([9]); mais le mécanisme en reste encore obscur. Une étude par spectrophotométrie ultraviolette et infrarouge, fort délicate d'ailleurs, est en cours pour essayer d'identifier les produits ou les fonctions qui apparaissent et mieux percevoir ainsi le mécanisme de cette décoloration.

(*) Séance du 7 février 1972.

([1]) W. WAWRZYCZEK et D. TYLZANOWSKA, *Nat. Wiss*, 48, n° 22, 1961, p. 691.
([2]) P. RENAUD, *J. Chim. Phys.*, 50, 1953, p. 136.
([3]) A. HENGLEIN et R. SCHULZ, *Z. Nat. Forsch*, 7 B, 1952, p. 484.
([4]) R. PRUDHOMME, *Nuovo Cimento*, 7, n° 9, suppl. 2, 1950, p. 278.
([5]) P. SHARMA et B. PRASAD, *Chim. Anal.*, 51, n° 8, 1969, p. 390.
([6]) H. GUEGEN, *Thèse Sc.*, Paris, 1964, p. 4 et 16.
([7]) I. POLOTSKII, *J. Gen. Chem. U. S. S. R.*, 17, 1947, p. 649.
([8]) R. THOMAS, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 635.
([9]) S. PRAKASH, B. PRASAD et P. SHARMA, *Chim. Anal.*, 51, n° 6, 1969, p. 263.

Institut de Chimie,
32, *rue Mégevand,* 25-*Besançon,*
Doubs.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Estimation de l'enthalpie libre de formation des composés de formule* X—CO—Y. Note (*) de MM. **Gérard Barral** et **Jean-Claude Sohm**, présentée par M. Georges Champetier.

Les méthodes d'estimation d'enthalpie libre de formation de composés organiques du type X—CO—Y contenant un halogène lié à un groupement carbonyle, conduisent à des résultats différant notablement de la valeur expérimentale. On obtient un résultat meilleur en faisant la moyenne des enthalpies libres de formation de X—CO—X et Y—CO—Y.

Le calcul de l'enthalpie libre des réactions d'échange entre certains sels de cuivre et l'anhydride acétique ([1]) nous a incité à rechercher l'enthalpie libre de formation du fluorure et du chlorure d'acétyle de formule respective CH_3COF et CH_3COCl.

Aucune détermination expérimentale ne figurant dans la littérature, nous nous sommes, dans un premier stade, adressés aux méthodes d'estimation utilisées d'ordinaire pour les composés organiques. Le livre de Reid et Sherwood ([2]) résume les différentes méthodes employées à cet effet, méthodes qui consistent à additionner des valeurs correspondant aux différents groupements atomiques constituant la molécule. Ces valeurs sont issues de la moyenne des résultats expérimentaux connus.

La méthode de Van Krevelen ([3]) illustre ce fait : l'enthalpie libre d'un composé, considéré comme gaz parfait sous une atmosphère et à 25°C est approximativement obtenue en additionnant les contributions des groupes d'atomes constituant la molécule. Chaque contribution est une fonction linéaire de la température :

$$\Delta G_i^0 = A_i + B_i\,T.$$

Le tableau I reproduit quelques unes de ces valeurs ([2]).

TABLEAU I

	—F	—Cl	$—CH_3$	>C=O	H>C=O
A_i (kcal)	—45,10	—8,25	—10,943	—28,08	—29,28
$B_i.10^2$ (kcal.degré$^{-1}$)	— 0,20	0	2,215	0,91	0,77

Il faut aussi tenir compte d'un terme correctif + RT ln σ, où σ est le nombre de symétrie de la molécule, c'est-à-dire le nombre de positions

indiscernables dans lesquelles on peut obtenir la molécule par simple rotation. Si n_i est le nombre d'axes de rotation d'ordre i, σ est donné par

$$\sigma = 1 + \sum n_i (i - 1).$$

On obtient ainsi les valeurs rassemblées dans le tableau II (en kcal-mole $^{-1}$).

TABLEAU II

X	ΔG_f^0 [X—CO—X]	Y	ΔG_f^0 [Y—CO—Y]	ΔG_f^0 [X—CO—Y]		
					Valeurs calculées par	
	Valeur expérimentale		Valeur expérimentale	Valeur expérimentale	Van Krevelen	notre méthode
H	— 26,27 (4)	CH_3	— 36,45 (5)	—31,31 (5)	—31,46	—31,36
H	–	Cl	— 49,22 (4)	?	—35,24	—37,75
H	–	F	—147,99 (4)	—87,99 (4)	—72,68	—87,13
F	—147,99 (4)	Cl	— 49,22 (4)	—98,86 (4)	—79,31	—98,61
F	–	CH_3	— 36,45 (5)	?	—75,41	—92,22
Cl	— 49,22 (4)	CH_3	–	?	—37,96	—42,84

La comparaison des valeurs expérimentales existantes et des valeurs estimées par la méthode de Van Krevelen montre une divergence relative d'environ 20 % lorsqu'un halogène est lié au groupement carbonyle. Il semble que la forte électronégativité de cet élément modifie profondément les valeurs des contributions des groupements cétone et aldéhyde du tableau I.

Il est possible d'obtenir des valeurs plus proches des valeurs expérimentales en postulant simplement que :

$$\Delta G_f^0 [X-CO-Y] \neq \frac{\Delta G_f^0 [X-CO-X] + \Delta G_f^0 [Y-CO-Y]}{2}.$$

Nous avons trouvé une erreur relative inférieure à 1 % dans les trois cas où nous avons pu faire la comparaison avec une valeur expérimentale.

TABLEAU III

(valeurs en kcal.mole^{-1})

ΔG_f^0 ((H—CO—H)) aq.	ΔG_f^0 ((HO—CO—OH)) aq.	ΔG_f^0 ((H—CO—OH)) aq.	
Valeur expérimentale	Valeur expérimentale	Valeur calculée	Valeur expérim.
—31,00 (6)	—149,00 (6)	—90,00	—85,1 (6)

Nous avons pu ainsi estimer les enthalpies libres de formation du chlorure de formyle et des fluorure et chlorure d'acétyle. Nous avons vérifié que cette méthode est aussi applicable aux composés de type X—CO—Y dans un état physique autre que l'état gazeux. Le tableau III illustre ce fait dans le cas de l'acide formique en solution aqueuse.

(*) Séance du 14 février 1972.

(1) G. Barral, *Thèse*, Grenoble, décembre 1971.

(2) R. C. Reid et T. K. Sherwood, *The properties of gases and liquids*, Mc Graw Hill, 1958.

(3) D. W. Van Krevelen et H. A. G. Chermin, *Chem. Eng. Sc.*, 1 (2), 1951, p. 66; 1 (5), 1952, p. 238.

(4) Janaf, *Thermochemical Tables*, P. B. 168.370 et suppléments, P. B. 168.370-1-2-3.

(5) J. H. Perry, *Chemical Engineers' handbook*, Mac Graw Hill, 1963.

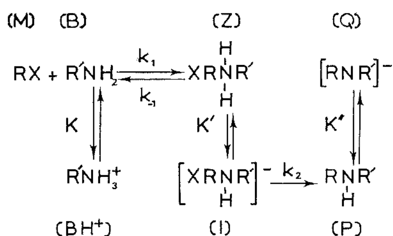
(6) W. M. Latimer, *Oxidation potentials*, Prentice Hall, 1961.

Institut Polytechnique de Grenoble,
École Nationale Supérieure
d'Électrochimie
et d'Électrométallurgie,
Domaine Universitaire,
38-Saint-Martin-d'Hères,
Isère.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence du milieu et des substituants sur quelques substitutions nucléophiles de l'aniline.* Note (*) de MM. **Joël Lelièvre**, **Pierre Letellier** et **René Gaboriaud**, présentée par M. Paul Laffitte.

La cinétique des réactions des anilines substituées sur les trinitro-2.4.6 chloro-1 et méthoxy-1 benzène a été étudiée dans plusieurs mélanges d'eau et de méthanol. Le mécanisme réactionnel déjà proposé ([1]) permet d'interpréter les variations de la vitesse en fonction du milieu dans le domaine où celle-ci dépend du pH. Il existe, en outre, une corrélation linéaire et de pente unité entre les valeurs expérimentales de log k_1 (constante de vitesse de la première étape) et les pK_a des ions anilinium dans le même milieu.

Le mécanisme admis pour la substitution nucléophile des amines sur les dérivés aromatiques X substitués rappelé ci-dessous, comporte deux intermédiaires (Z) et (I). Le premier (Z) a une structure zwittérionique et le second (I) est un anion qui résulte du précédent par perte d'un proton.



Si l'on admet que cette étape peut être considérée comme un équilibre acide-base classique, la vitesse d'apparition des produits finals (P + Q) dépend, *a priori*, du pH du milieu réactionnel (supposé constant au cours de la réaction). Nous avons montré précédemment ([1]) qu'en présence d'un excès d'amine, la loi cinétique présente deux cas particuliers :

a. lorsque la réaction (1) est limitante, la constante de vitesse du second ordre λ ne dépend pas du pH (Type I : $\lambda = k_1$);

b. lorsque la cinétique est contrôlée par la réaction 2, λ obéit à la relation :

$$\log \lambda = \log k_2 - \mathrm{pK}_1 - \mathrm{pK}' + \mathrm{pH}, \qquad \text{avec} \qquad \mathrm{K}_1 = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

et augmente exponentiellement en fonction du pH (type II).

Les phénomènes étudiés correspondent en général à l'un ou l'autre de ces deux cas de dégénerescence et certains systèmes permettent de les observer successivement dans des domaines de pH différents ([1]). Nous avons effectué de nouvelles mesures pour étudier l'influence de la nature

de l'amine et du solvant sur la vitesse de ces réactions et contrôlé que le mécanisme proposé permet une interprétation satisfaisante des phénomènes observés.

A. Réaction des anilines substituées sur le trinito-2.4.6 chlorobenzène (PiCl). — Comme les ions (I) sont peu stables (ils libèrent facilement Cl^-) et les zwitterions (Z) relativement peu acides, ces réactions appartiennent toutes au type I et ne dépendent pas du pH. La mesure permet d'accéder directement à k_1 et puisque la réaction de (B) sur (M) peut être assimilée à une réaction acide-base [au même titre que l'attaque

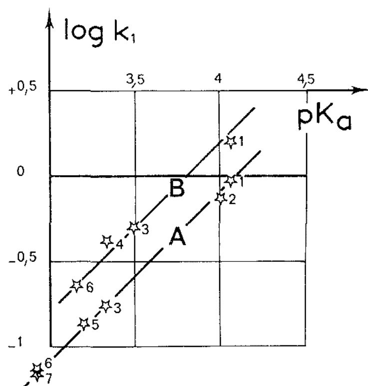


Fig. 1

Droite A : Attaque de PiCl par $XC_6H_4NH_2$ en milieu eau-CH_3OH à 74,6 % d'alcool et $t = 20°C$. Corrélation entre les valeurs expérimentales de log k_1 et les pK_a des ions anilinium. Les numéros portés sur la figure correspondent aux substituants X suivants :

1 : X = H.

2, 3, 4 et 5 : 4-fluoro; 4-chloro; 4-bromo; 4-iodo.

6 et 7 : 3-chloro; 3-bromo.

Droite B : Même corrélation dans le cas de l'attaque du TNA à $t = 20°C$ dans le milieu contenant 43,2 % de CH_3OH.

du PiCl par l'ion OH^- ([2]) ou la formation des classiques complexes de Meisenheimer] cette constante doit dépendre étroitement de la basicité du réactif B. Nos mesures effectuées avec diverses anilines dans plusieurs mélanges d'eau et de méthanol montrent que la corrélation entre $pk_a(BH^+)$ et log k_1 est linéaire et *de pente unité* (*voir* par exemple la figure 1). Les divers substituants affectent donc de façon identique le pk de l'ion anilinium et la vitesse d'attaque de PiCl par l'aniline et ce, quel que soit le solvant mixte utilisé pour effectuer la réaction (*voir* tableau). La constante de vitesse correspondant à chaque aniline X substituée peut donc être prévue à partir de celle mesurée pour l'aniline (X = H) par

$$^{S}\log k_1\,(X) = {}^{S}\log k_1\,(H) + {}^{S}pK\,(X) - {}^{S}pK\,(H) = {}^{S}\log k_1\,(H) - \rho^{S}.\sigma\,(X).$$

Les valeurs rassemblées dans le tableau montrent en outre que la constante k_1 dépend assez peu du milieu réactionnel malgré la stabilisation très importante des espèces réactives par les solvants organiques.

B. Réaction des anilines substituées sur le trinitro-2.4.6 anisole (TNA). — Les diagrammes cinétiques obtenus avec l'aniline dans plusieurs mélanges d'eau et de méthanol sont reportés sur la figure 2 et permettent d'observer comme nous l'avions indiqué [1], les deux cas de dégénérescence (droites de pente 0 et 1). Les ordonnées à l'origine des droites de pente unité dépendent des trois paramètre K_1, K', k_2 qui varient en fonction

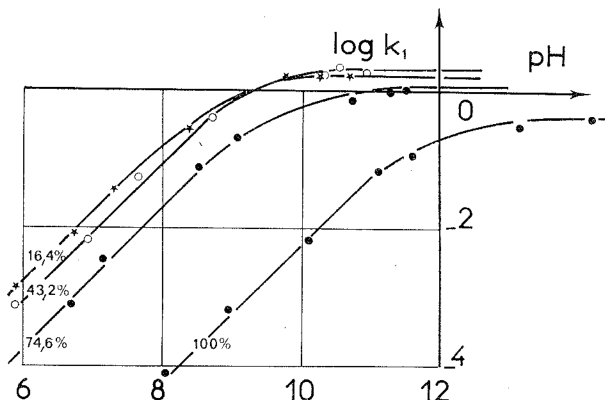


Fig. 2. — Attaque du TNA par l'aniline : variations de la constante de vitesse k_1 ($mole^{-1}.l^{+1}.s^{-1}$) en fonction du pH dans divers mélanges contenant : 16,4, 43,2, 74,6 et 100 % de CH_3OH.

du milieu; elles ne peuvent donc être prévues avec précision. On sait cependant que l'acidité des couples AH/A^- décroît assez fortement lorsque le milieu s'enrichit en alcool et que cette décroissance est particulièrement forte entre 90 et 100 % : cette propriété doit être retrouvée pour le couple Z/I (constante K'). Des considérations analogues permettent de prévoir que l'addition de méthanol accroît la stabilité des espèces M et B [3] et diminue celle des espèces zwitterioniques [4]; la constante K_1 diminue donc également. D'autre part nous avons étudié par ailleurs [5] la vitesse de désionisation de divers complexes de Meisenheimer dans les mêmes milieux et constaté que la composition du solvant mixte n'exerce qu'une influence assez faible sur ces processus qui sont très voisins de la réaction (2). On peut donc prévoir que l'augmentation de pK_1 et pK' par addition de CH_3OH aura un effet prépondérant et on constate effectivement (*fig.* 2) que, dans le domaine où elle dépend du pH, la réaction est d'autant plus lente (pour un pH donné) que le milieu est plus riche en alcool et que ce ralentissement est particulièrement important dans le méthanol pur.

TABLEAU

Influence de la substitution d'un atome de chlore en position 3 sur le pK_a *de l'ion anilinium et la vitesse d'attaque de* PiCl *par l'aniline dans divers milieux à* $t = 20°C$.

Masse MeOH... (%)	16,4	25	33,5	43,2	53	63,6	74,6	87,7
$pK_H - pK_{3Cl}$....	0,92	0,96	1,06	1,10	1,16	1,14	1,13	1,30
$\log k_1$ (H)......	0,22	0,27	0,29	0,26	0,22	0,17	0,00	—0,04
$\log k_1$ (3 Cl).....	—0,65	—0,73	—0,78	—0,80	—0,85	—0,95	—1,13	—1,34
$\log \left[\frac{k_1 (H)}{k_1 (3 Cl)}\right]$...	0,87	1,00	1,07	1,06	1,07	1,12	1,13	1,30

La constante k_1, comme dans le cas précédent, ne varie qu'assez faiblement en fonction de la composition du milieu et dépend de la nature de l'amine utilisée comme réactif. La première étape de la réaction possède les propriétés déjà mises en évidence avec PiCl et la corrélation entre les valeurs de $\log k_1$ et les pK_a des ions anilinium est également linéaire (*fig.* 1).

(*) Séance du 7 février 1972.

(1) J. LELIÈVRE, R. GABORIAUD et R. SCHAAL, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1780.

(2) R. GABORIAUD et R. SCHAAL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2683.

(3) R. GABORIAUD, *Ann. Chim.*, 1967, p. 201.

(4) I. MENTRÉ, *Thèse*, Paris, 1970, n° C. N. R. S. AO-4954.

(5) J. LELIÈVRE, R. GABORIAUD et R. SCHAAL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 1246.

Physicochimie des Solutions (LA 146),
E.N.S.C.P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie*,
75-*Paris*, 5e.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de la dispersion axiale dans une colonne adsorbante.* Note (*) de MM. **Patrick Ozil**, **Jean-Louis Ginoux** et **Lucien Bonnetain**, présentée par M. Maurice Letort.

L'étude du fonctionnement d'une colonne adsorbante à lit fixe dans le cas particulier où la vitesse d'adsorption irréversible est limitée par la diffusion interne a permis d'établir une formule simple qui rend possible l'évaluation des coefficients de diffusion interne et de dispersion axiale à partir des données relatives au début du perçage; la formule est utilisée pour interpréter des résultats d'adsorption de propylène sur tamis moléculaire 13 X.

Dans l'étude du fonctionnement d'une colonne adsorbante à lit fixe, l'attention est principalement portée sur la courbe de perçage, c'est-à-dire sur l'évolution de la concentration de l'adsorbat à la sortie de la colonne au cours du temps. La forme de cette courbe de perçage dépend, en premier lieu, des caractéristiques des différents processus physiques de transfert mis en œuvre.

Dans le cas particulier de l'adsorption dite irréversible (lorsque la quantité du soluté adsorbé à l'équilibre varie peu avec la concentration en phase fluide de celui-ci) et quand sa vitesse est limitée par le seul processus de diffusion interne dans les granules d'adsorbant, de nombreuses expressions analytiques de la courbe de perçage ont été proposées [(1), (2), (3)]. Toutefois, la forme de cette courbe est en outre influencée par le phénomène de dispersion axiale qui tend à provoquer un mélange dans la direction axiale. Convers et Defives (4) ont proposé une formule pour tenir compte de ce phénomène dans le cas envisagé. Dans cette Note, nous avons repris les raisonnements développés, en précisant les conditions initiales pour la résolution des équations différentielles et exploité une formule simple permettant d'évaluer les coefficients de dispersion axiale et de diffusion interne à partir du début des courbes de perçage.

Considérons un mélange arrivant avec un débit F et une concentration en adsorbat C_0 dans un lit de hauteur h, de section droite S, ayant une porosité ε et une masse volumique ρ_b, a_p étant l'aire externe des particules ramenée à l'unité de volume.

Dans un but de simplification nous ferons les hypothèses classiques suivantes :

a. le fluide est incompressible (ce qui dans le cas d'un gaz revient à négliger les pertes de charge) et l'adsorption est isotherme;

b. il n'y a pas de gradient radial de concentration dans le lit ;

c. le coefficient de dispersion axiale D est proportionnel à la vitesse linéaire u du fluide dans le lit $[D = h_D u = h_D (F/\varepsilon S)]$.

Si q et c sont respectivement les concentrations de l'adsorbat en phase particule et fluide, le bilan d'adsorbat pendant un intervalle de temps $d\tau$ dans un volume limité par les sections droites de cote h et $h + dh$ s'écrit :

(1) $$-D\frac{\partial^2 C}{\partial h^2} + u\frac{\partial C}{\partial h} + \frac{\partial C}{\partial \tau} + \frac{\rho_b}{\varepsilon}\frac{\partial q}{\partial \tau} = 0.$$

Soit q_0^* la valeur de q en équilibre avec C_0. L'équation (1) devient, en utilisant l'hypothèse du front stationnaire (déplacement du front dans le lit sans déformation et à vitesse constante) et les variables réduites : $x = C/C_0$, $y = q/q_0^*$:

(2) $$-\frac{D}{u^2}\left(1 + \frac{q_0^* \rho_b}{C_0 \varepsilon}\right)^2 \frac{\partial^2 x}{\partial \tau^2} - \frac{q_0^* \rho_b}{C_0 \varepsilon}\left(\frac{\partial x}{\partial \tau} - \frac{\partial y}{\partial \tau}\right) = 0.$$

Si l'on intègre cette équation par rapport à τ compte tenu des conditions limites ($\tau \to \infty$, $x \to 1$ et $y \to 1$, $\partial x/\partial \tau \to 0$), et si l'inégalité $q_0^* \rho_b \gg C_0 \varepsilon$ est vérifiée, on obtient

(3) $$-\frac{D}{u^2}\frac{q_0^* \rho_b}{C_0 \varepsilon}\frac{\partial x}{\partial \tau} - x + y = 0.$$

De plus, dans le cas de l'équilibre irréversible et d'une vitesse de transfert limitée par la diffusion interne, une approximation linéaire de celle-ci permet d'écrire [2] :

(4) $$\frac{\partial y}{\partial \tau} = k_p\, a_p\, (1 - y).$$

Nous allons résoudre le système formé par les équations (3) et (4) avec les conditions aux limites suivantes : $x = y = 0$ jusqu'à $\tau = \tau_0$ et $x \to 1$, $y \to 1$ pour $\tau \to \infty$. Nous obtenons alors :

(5 a) $$1 - x = \frac{1}{\alpha_2 - \alpha_1}[\alpha_2\, e^{-\alpha_1(\tau - \tau_0)} - \alpha_1\, e^{-\alpha_2(\tau - \tau_0)}],$$

(5 b) $$1 - y = e^{-\alpha_2(\tau - \tau_0)},$$

avec

(5 c) $$\alpha_1 = \frac{u^2}{D}\frac{C_0 \varepsilon}{q_0^* \rho_b} \quad \text{et} \quad \alpha_2 = k_p\, a_p.$$

Soit τ_{st} le temps correspondant à l'admission dans la colonne de la quantité d'adsorbat nécessaire pour saturer l'adsorbant. Cette grandeur, définie par

(6) $$\tau_{st} = \frac{\rho_b S h}{FC_0} q_0^*$$

peut encore se calculer à partir de la courbe de perçage :

(7) $$\tau_{st} = \tau_0 + \int_{\tau_0}^{\infty} (1 - x)\, d\tau = \tau_0 + \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{\alpha_1\, \alpha_2}.$$

En tenant compte de l'hypothèse (*c*), on déduit finalement l'instant τ_0 du début de perçage :

(8) $$\tau_0 = - \frac{1}{k_p\, a_p} + q_0^*\, \rho_b\, S\, (h - h_D) \frac{1}{FC_0}.$$

De cette dernière formule très simple, on tire les renseignements suivants : la fonction $\tau_0 = f(1/FC_0)$ est linéaire; son ordonnée à l'origine

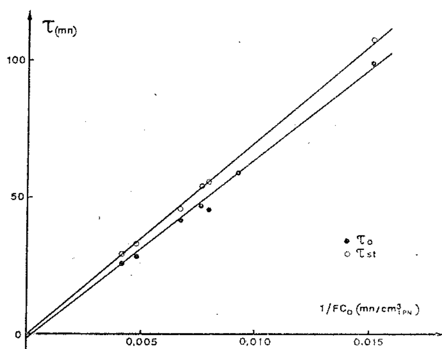


Fig. 1

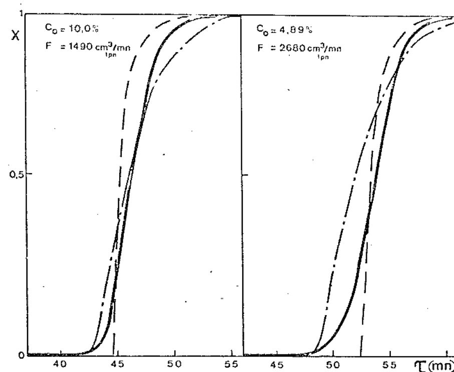


Fig. 2

Fig. 1. — Variations de τ_0 et τ_{st} en fonction de $1/FC_0$.

Fig. 2. — Comparaison entre courbes de perçage expérimentales (———) et théoriques [Équation (5 *a*) : —·—; approximation de Vermeulen : — — —].

permet de calculer le coefficient de diffusion interne $Dp = k_p\, a_p\, d_p^2/60$ (d_p étant le diamètre moyen des granules) et sa pente le coefficient de dispersion axiale : $D = h_D\, u$.

Nous avons contrôlé la validité de la formule (8) sur le couple propylène-tamis moléculaire 13 X sous forme de bâtonnets de diamètre 1,6 mm et longueur 5 mm pour un domaine de concentration 2-10 % et une gamme de débits 1 à 4 l/mn, dans une colonne de longueur 20 cm et diamètre 2,8 cm, à 30°C sous pression atmosphérique.

Nos valeurs expérimentales de τ_{st} et τ_0 portées en fonction de $1/FC_0$ (*fig.* 1) montrent :

— la proportionnalité de τ_{st} et de $1/FC_0$, ce qui permet de vérifier la constance de q_0^* par la formule (6) et donc le caractère irréversible de l'équilibre d'adsorption. La valeur $q_0^* = 0{,}125$ g/g calculée est en bon accord avec les résultats de Susic ([5]) obtenus différemment;

— la variation linéaire de τ_0 avec $1/FC_0$ avec une précision de 2 à 3 %, prouvant la validité de la formule (8), ce qui permet de déduire : $D_p = 2{,}5.10^{-12}$ cm².s⁻¹ et $h_D = 1{,}6$ cm. La valeur trouvée pour D_p est cohérente avec celles obtenues par d'autres auteurs [(6), (7)] pour la série d'alcanes de C_5 à C_{10} ($6{,}6.10^{-12} < D_p < 0{,}2.10^{-12}$ cm².s⁻¹) et l'ordre de grandeur de h_D par rapport à h montre le rôle non négligeable de la dispersion axiale.

A partir de ces résultats numériques, nous avons ensuite comparé nos courbes expérimentales de perçage à celles données par l'équation (5 *a*) (*fig.* 2) : la pente des fronts calculés est proche de celle des fronts expérimentaux et meilleure que celle obtenue par l'approximation de Vermeulen (3). L'effet thermique accompagnant l'adsorption dont la théorie précédente ne tient pas compte peut expliquer que la fin de perçage soit plus rapide que prévu, le retour à la température initiale provoquant une réadsorption.

En conclusion, l'interprétation de nos résultats expérimentaux à l'aide de la formule donnant l'instant de début de perçage permet à la fois de déterminer le coefficient de diffusion interne et de tenir compte de la dispersion axiale qui a une influence appréciable même à faible vitesse d'écoulement du fluide.

(*) Séance du 7 février 1972.

(1) G. E. Boyd, L. S. Meyers et A. W. Adamson, *J. Amer. Chem. Soc,*, 69, 1947, p. 2836-2849.

(2) E. Glueckauf et J. Coates, *J. Chem. Soc.*, 1947, p. 1315.

(3) Th. Vermeulen, *Ind. Eng. Chem.*, 45, 1953, p. 1664.

(4) A. Convers et D. Defives, *Rev. Inst. franç. Pétr.*, 20, nº 11, 1965, p. 1720.

(5) M. V. Susic et coll. *Surface Sc.*, 18, 1969, p. 204.

(6) A. Laurent et L. Bonnetain, Communication personnelle.

(7) P. V. Roberts et R. York, *I. E. C. Proc. Des. and. Dev.*, 6, nº 4, 1967, p. 516.

E. N. S. d'Électrochimie
et d'Électrométallurgie,
Laboratoire de Chimie minérale,
Domaine Universitaire,
38-*Saint-Martin-d'Hères, Isère.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Équation empirique des courbes de tension interfaciale, de charge et de capacité différentielle du mercure polarisé. Solutions* N/10 *de* K_2SO_4 *et* K_2CO_3. *Généralisation de la formule. Solution* 10^{-3} N *de* NaF. Note (*) de M. **René Grand** et Mlle **Mireille Privat**, présentée par M. Georges Champetier.

La formule empirique déjà établie pour des électrolytes 1-1 a été appliquée avec succès à des électrolytes 1-2 de même concentration, et sous forme généralisée, à NaF N/1000.

Il a été précédemment établi [(1), (2), (3)] que, d'une façon empirique, pour un certain nombre d'électrolytes 1-1, de concentration N/10 [KF, KCl, KBr, KI, KAcO, KNO_3 (3)] ou N [KCl, KNO_3 (1)], l'équation de la courbe électrocapillaire pouvait s'écrire

$$\Delta\gamma = ax^2 (e^{\mathrm{B}\,\mathrm{arc\,tg}\,x} + 1) \tag{1}$$

[pour la signification des lettes, *voir* (1), la fonction $f(x)$ étant ici notée B].

Les références (1), (2) et (3) donnent la signification des dérivées première (2) et seconde (3) de la formule (1) :

$$\frac{\partial(\Delta\gamma)}{\partial x}, \tag{2}$$

$$\frac{\partial^2(\Delta\gamma)}{\partial x^2}. \tag{3}$$

Rappelons enfin qu'on a deux valeurs différentes de α et β, l'une pour $x > 0$ ($|E| < |E_m|$) et l'autre pour $x < 0$ ($|E| > |E_m|$).

Dans ce travail, nous testons la valeur des formules (1), (2) et (3) pour deux électrolytes 1-2, K_2SO_4 et K_2CO_3 et pour NaF N/1000, concentration très faible que nous n'avions pas encore étudiée.

Les valeurs expérimentales sont tirées du travail de Grahame (4) pour K_2SO_4 et K_2CO_3 (5) pour NaF, et traitées comme expliqué dans (3). Les calculs numériques sont effectués sur l'ordinateur « IBM » 360 N de l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc.

Les formules (1), (2) et (3) s'appliquent parfaitement, et de façon tout à fait comparable à celle des études précédentes, pour K_2SO_4 et K_2CO_3. Les valeurs numériques des différentes constantes sont données dans le tableau I, les écarts avec l'expérience, dans le tableau II.

La figure 1 donne la représentation graphique de la comparaison entre résultats expérimentaux et calculés, dans le cas où la concordance est la moins bonne (capacités C pour $x > 0$).

TABLEAU I

Valeurs de α, β, γ, λ, E_m, C_m, a

		NaF	K_2SO_4	K_2CO_3
$x > 0$.	α.....	0,3493	0,4698	— 0,4484
	β.....	0,1408	0,5086	0,7170
	γ.....	0,0083	-	-
	λ.....	-	-	-
$x < 0$.	α.....	0,4851	— 0,9948	— 0,7875
	β.....	— 0,0803	0,9226	0,1250
	γ.....	-	-	-
	λ.....	0,0974	-	-
E_m (V/ENC)..........		— 0,473	— 0,4705	— 0,4734
C_m (μF.cm^{-2}).........		6,01	22,15	22,095
a....................		15,0250	55,3750	55,2375

TABLEAU II

	Domaine	$\Delta\gamma$ Écart moyen	$\Delta\gamma$ Écart maximal	q Écart moyen	q Écart maximal
NaF.......	$+0,003 < x < 0,473$	0,003	0,02	0,012	0,04
	$-0,977 < x < -0,007$	0,25	—1,2	0,10	0,70
K_2SO_4.....	$+0,000 < x < 0,470$	0,04	0,23	0,10	—0,55
	$-1,430 < x < 0,010$	0,505	2,9	0,23	—1,2
K_2CO_3.....	$+0,003 < x < 0,383$	0,027	0,3	0,11	1,05
	$-1,377 < x < -0,007$	0,35	2	0,16	—0,54

	Domaine	C Écart moyen	C Écart maximal
NaF.......	$0,003 < x < 0,423$	0,3	1,0
	$-0,527 < x < -0,007$	0,5	1,6
K_2SO_4.....	$+0,000 < x < 0,300$	0,62	2,1
	$-1,230 < x < -0,010$	0,96	2,15
K_2CO_3.....	$0,003 < x < 0,283$	0,35	—1,62
	$-1,227 < x < -0,007$	0,68	—1,55

Pour NaF N/1000, il semblerait que les formules (1), (2) et (3) ne conviennent plus tout à fait. Pour faire coïncider résultats expérimentaux et résultats calculés, nous avons été amenés à faire deux modifications qui se ramènent en fait à une généralisation de (1).

Première modification. — Pour $x > 0$, nous introduisons un paramètre supplémentaire γ, déterminable par la même méthode de calcul utilisée pour α et β.

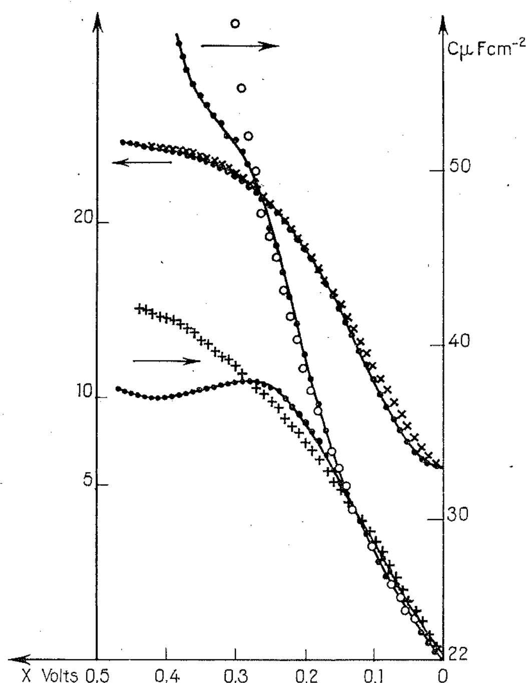


Fig. 1

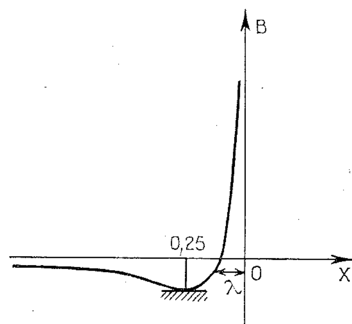


Fig. 2

Fig. 1. — Comparaison des courbes de capacités calculées et expérimentales ($x < 0$).

· Valeurs de Grahame [(4), (5)];

× » calculées pour NaF N/1000;

O » » » K_2CO_3 N/10;

+ » » » K_2SO_4 N/10.

Les flèches indiquent sur quel axe lire les valeurs pour chacune des courbes.

B prend alors la forme

$$(a) \qquad B = \frac{x}{\alpha x^2 + \beta x + \gamma}.$$

Lorsque le coefficient γ est très faible, l'expression de B se ramène à

$$(b) \qquad \frac{1}{\alpha x + \beta}.$$

Deuxième modification. — Pour $x < 0$, la fonction B calculée numériquement point par point, d'après les valeurs expérimentales de a, $\Delta\gamma$ et x, présente l'allure de la figure 2. Elle présente un minimum M et elle s'annule pour la valeur de x, $\overline{ON} = \lambda$. La présence du minimum conduit à une expression du second degré au dénominateur (dans le cas étudié $\gamma \neq 0$) et la forme de B devient

$$(c) \qquad B = \frac{x + \lambda}{\alpha x^2 + \beta x}.$$

Remarque. — λ peut être déterminée directement sur le tableau des valeurs de B en fonction de x. C'est la valeur de x qui annule B.

Cette nouvelle forme de B, testée sur les corps étudiés, s'est révélée satisfaisante, avec cependant des valeurs du coefficient γ tellement faibles, que ce terme devenait pratiquement négligeable, ce qui fait que B se retrouvait sous sa forme (a).

Les valeurs de γ et λ pour NaF N/1000 figurent dans le tableau I; les écarts entre le calcul et l'expérience, dans le tableau II.

Il semble donc que de la forme générale de B, soit

$$(d) \qquad B = \frac{x + \lambda}{\alpha x^2 + \beta x + \gamma},$$

forme se ramenant à (b) quand B ne s'annule pas dans le domaine d'étude ([11]) et à (a) quand γ et λ sont nuls.

(*) Séance du 7 février 1972.

([1]) R. GRAND, *J. Chim. Phys.*, 67 (9), 1970, p. 1676.
([2]) R. GRAND et M. PRIVAT, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1351.
([3]) R. GRAND et M. PRIVAT, *J. Chim. Phys.*, 68 (10), 1971, p. 1543.
([4]) D. C. GRAHAME, Technical Report n° 7 to the Office of Naval Research, December, 13, 1951.
([5]) D. C. GRAHAME, Technical Report n° 14 to the Office of Naval Research, February 18, 1954.
([6]) N. F. MOTT et R. J. WATTS-TOBIN, *Electrochim. Acta*, 4, 1961, p. 79.
([7]) J. O'M. BOCKRIS, M. A. V. DEVANATHAN et K. MÜLLER, *Proc. Roy. Soc.*, A, 274, 1963, p. 55.
([8]) D. C. GRAHAME et B. A. SODERBERG, *J. Chem. Phys.*, 22, 1954, p. 449.
([9]) H. BUHL, *Electrochim. Acta*, 16, 1971, p. 1495.
([10]) H. BUHL, *Electrochim. Acta*, 16, 1971, p. 1251.

([11]) ou quand B s'annule très près de $x = 0$, la courbe électrocapillaire étant alors parabolique.

Laboratoire de Chimie générale,
Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon,
34-Montpellier,
Hérault.

MÉTALLURGIE. — *Fissuration sous contraintes en milieu nitrate d'un alliage fer-azote : sur l'influence des contraintes et du vieillissement.* Note (*) de MM. **Henri Mazille** et **Gilbert Monnier**, présentée par M. Georges Chaudron.

Un échantillon de fer, sous forme de fil, contenant 270.10⁻⁴ % poids d'azote, est soumis à l'action simultanée d'une contrainte de tension et d'une solution aqueuse bouillante de nitrates. Lorsque la contrainte appliquée est supérieure à 90 % de la limite élastique, le nombre et la mobilité des atomes d'azote en position interstitielle diminuent : le temps avant rupture augmente. Pour une contrainte égale à 80 % de la limite élastique, un vieillissement préalable à l'essai de fissuration augmente le temps avant rupture.

De nombreux auteurs ont étudié l'influence de la contrainte de tension sur la fissuration des aciers à bas carbone : pour des charges appliquées croissantes, le temps avant rupture diminue. Cependant V. W. Rädeker et H. Gräfen observent, sur des échantillons d'acier doux en milieu nitrate, une augmentation du temps avant rupture lorsque la contrainte appliquée devient supérieure à la limite élastique ([1]). Ils pensent que la consolidation du matériau résultant de la déformation plastique ralentit la formation des fissures. Par ailleurs, E. Herzog et coll. montrent, à l'aide d'essais par déformation progressive des échantillons, que le temps avant rupture de l'acier non ou peu allié dépend non seulement de la contrainte mais aussi du nombre et de la mobilité des atomes de carbone et d'azote en position interstitielle ([2]). Dans une Note précédente nous avons montré l'influence des atomes d'azote interstitiels libres sur la fissuration sous contraintes du fer en milieu nitrates ([3]). Nous nous proposons d'étudier, dans les mêmes conditions, l'action de deux autres facteurs : la contrainte de tension appliquée et le vieillissement préalable.

Le matériau de départ, les traitements de purification et d'introduction des atomes d'azote (270.10^{-4} % poids) sous forme d'atomes interstitiels dans le fer, l'appareillage et le mode opératoire sont ceux décrits précédemment ([3]). La limite élastique E est déterminée à 25°C (machine « Instron T. M. », vitesse de déformation $1{,}6.10^{-3}\ s^{-1}$. L'influence de la contrainte appliquée est étudiée sur l'alliage trempé à partir du domaine austénitique (940°C) puis recuit sous argon purifié à 600°C pendant 30 mn. Le vieillissement, préalable aux essais de fissuration, est obtenu par maintien à la température ambiante (23°C) d'échantillons trempés à partir du domaine austénitique puis traités sous argon purifié à 490 ou 750°C pendant 30 mn; la cinétique de précipitation des atomes d'azote au cours du vieillissement est suivie par la mesure du frottement interne. Des essais complémentaires

sont effectués sur du fer de haute pureté Battelle ([4]) contenant la même quantité d'atomes d'azote (270.10^{-4} % poids), trempé à partir du domaine austénitique, recuit à 600°C durant 30 mn, écroui par un allongement de 2 % et vieilli sous argon purifié à 200°C pendant 20 h puis à 100°C pendant 180 h.

Résultats. — 1. Les échantillons recuits à 600°C pendant 30 mn et non vieillis présentent un temps avant rupture minimal lorsque la contrainte de tension appliquée est égale à 90 % de la limite élastique (*fig.* 1).

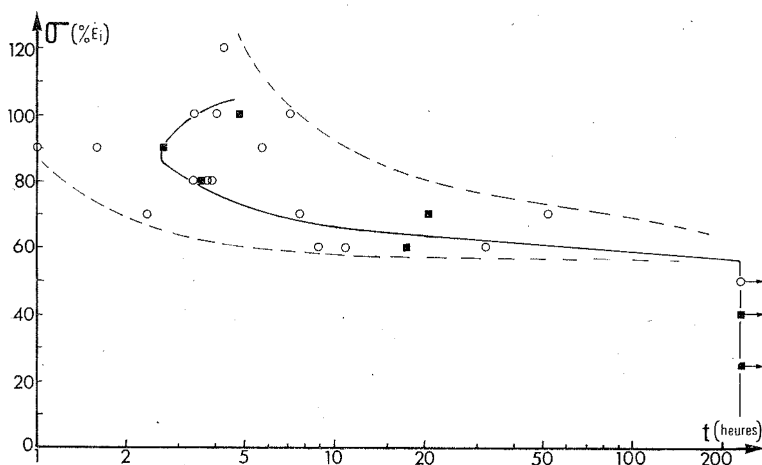


Fig. 1. — Variation du temps avant rupture en fonction de la contrainte appliquée (E_i : limite élastique déterminée à l'ambiante avant l'essai de fissuration).

○ résultats expérimentaux;

■ point moyen pour chaque valeur de la contrainte.

2. La cinétique de précipitation des atomes d'azote au cours du vieillissement à la température ambiante dépend de la température du traitement de mise en équilibre et du temps de vieillissement. L'évolution des caractéristiques mécaniques et la comparaison de la cinétique de précipitation avec la relation de Wert : $W = 1 - \exp | - (t/\gamma)^n |$ permettent de mettre en évidence deux stades de précipitation (*fig.* 2). Le deuxième stade correspond à la plus grande partie du processus. Le temps moyen avant rupture des échantillons vieillis puis soumis à une contrainte égale à 80 % de la limite élastique initiale n'augmente sensiblement que lorsque la durée du vieillissement correspond au deuxième stade (tableau).

3. Les échantillons de fer Battelle recuits à 600°C pendant 30 mn et vieillis se rompent en 44 (± 3) h. Le temps avant rupture des fils non vieillis est inférieur à 10 h (contrainte appliquée à 80 % de la limite élastique déterminée avant l'essai de fissuration).

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS. — 1. L'influence des contraintes, pour le matériau étudié, est analogue à celle observée par Rädeker et coll. sur l'acier doux. Des contraintes appliquées supérieures ou égales à la limite élastique accélèrent le mécanisme de vieillissement par blocage des interstitiels avec les dislocations créées ou simplement déplacées au cours de la déformation plastique. Le nombre et la mobilité des atomes d'azote interstitiels libres diminuent rapidement à la température de l'essai de fissuration (109°C) : le temps avant rupture, en accord avec les conclusions de E. Herzog et coll., augmente.

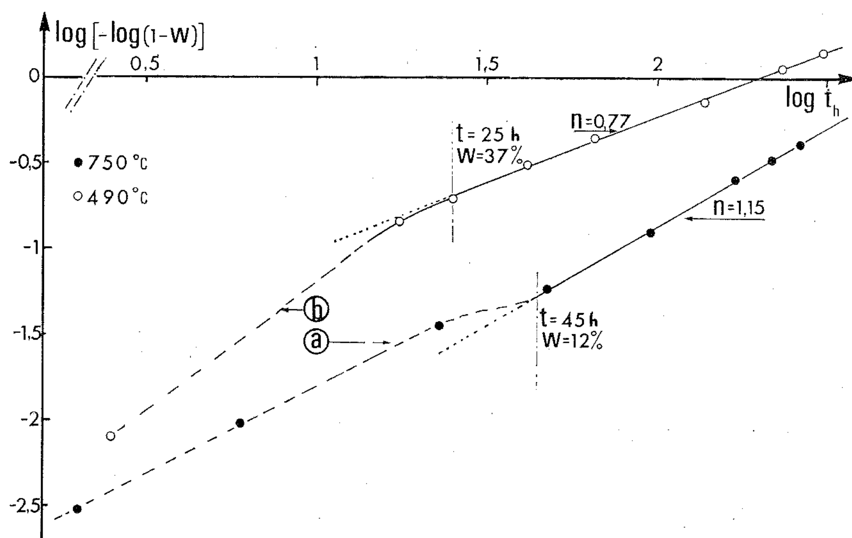


Fig. 2. — Variation de log | — log (1 — W) | en fonction du temps de vieillissement à 100°C.

2. Cette hypothèse est confirmée par les essais de vieillissement à la température ambiante. Le premier stade de la précipitation correspond à la formation de germes (amas), soit dispersés dans la matrice autour des lacunes créées par la trempe, soit sur les dislocations [(5), (6)]. Ces premiers agrégats, peu stables, peuvent se dissocier facilement sous l'effet de la déformation plastique qui apparaît à la pointe de la fissure en cours de propagation : remis localement en solution, les atomes d'azote interviennent à nouveau dans le mécanisme de la fissuration; le temps avant rupture est peu influencé. Au cours du deuxième stade, des précipités de nitrure se forment à partir des germes, ces précipités sont plus difficilement remis en solution par la déformation plastique. Le temps avant rupture augmente avec la durée du vieillissement.

3. L'amélioration importante provoquée par un vieillissement de longue durée à 100°C ne conduit pas à la résistance complète du matériau vis-à-vis

de la fissuration. Nous attribuons ce résultat au caractère isomorphe entre la matrice ferritique et les précipités de nitrure $Fe_{16}N_2$ formés aux températures de vieillissement choisies [(5), (7), (8)] : la remise en solution partielle des atomes d'azote est possible par cisaillement des précipités lors de la déformation plastique qui apparaît à la pointe de la fissure au cours de sa croissance.

TABLEAU

Traitement à 750°C		Traitement à 490°C	
Temps de vieillissement à 23°C (h)	Temps moyen avant rupture (h)	Temps de vieillissement à 23°C (h)	Temps moyen avant rupture (h)
0	45	0	38,5
30	29	26	30
50	54,4	67	150
100	123		

CONCLUSION. — Par action, sur des conditions de vieillissement préalable aux essais de fissuration sous tension d'un alliage fer-azote en milieu nitrates, et sur l'amplitude de la contrainte appliquée au cours de l'essai, on peut agir sur la teneur et la mobilité des atomes d'azote en position interstitielle et par suite sur le temps avant rupture.

(*) Séance du 7 février 1972.

(1) V. W. RÄDEKER et H. GRÄFEN, *Stahl. u. Eisen.*, 76, 1956, p. 1616-1628.
(2) J. BELLOT, M. HUGO, M. ROLIN et E. HERZOG, Mémoires Scientifiques, *Rev. Métal.*, 65, n° 9, 1968, p. 607-625.
(3) G. MONNIER et H. MAZILLE, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1171.
(4) H. MAZILLE et G. MONNIER, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 278.
(5) K. F. HALE et D. MC LEAN, *J. I. S. I.*, 1963, p. 337-352.
(6) W. C. LESLIE, *Acta Met.*, 9, 1961, p. 1004-1022.
(7) G. R. BOOKER, J. NORBURY et A. L. SUTTON, *J. I. S. I.*, 187, 1957, p. 205-215.
(8) C. BERTRAND, F. FAUDOT, J. BIGOT et S. TALBOT-BESNARD, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1287.

Laboratoire de Chimie
et Science des Matériaux,
Institut National
des Sciences appliquées,
20, avenue Albert-Einstein,
69-Villeurbanne,
Rhône.

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude, par diffusion de la lumière, de la solvatation préférentielle de la polyvinylpyrrolidone dans des mélanges polaires de solvants comportant des donneurs de proton.* Note (*) de MM. Bernard Chaufer, Bernard Sébille et Claude Quivoron, présentée par M. Georges Champetier.

Des mesures de masses moléculaires apparentes, par diffusion de la lumière, ont montré que la polyvinylpyrrolidone dissoute dans des mélanges dichloro-1.2 éthane (ou chloroforme)-éthanol (ou acide acétique), adsorbe préférentiellement l'un ou l'autre des deux solvants suivant la zone de compositions considérée. Nous avons été conduits, par l'étude spectroscopique infrarouge des liaisons hydrogène s'établissant dans ces systèmes ternaires, à préciser le phénomène de solvatation préférentielle.

Introduction. — La solvatation des polymères en solution est généralement étudiée par des méthodes physicochimiques telles que la diffusion de la lumière ([1]), l'ultracentrifugation ([2]) ou la réfractométrie différentielle ([3]). L'examen, par ces techniques, des échantillons macromoléculaires en solution dans des mélanges binaires de solvants, conduit le plus souvent à une description globale de la solvatation, c'est-à-dire ne permet pas de préciser la nature des interactions qui s'établissent au voisinage immédiat des chaînes. Ceci est particulièrement vrai lorsque le polymère considéré est capable de former des liaisons hydrogène avec l'un des deux solvants.

Dans le cas des polymères carbonylés (polyamides N,N-disubstitués, polyesters), l'étude, par spectroscopie infrarouge, de la complexation des groupements carbonyle par le solvant donneur de proton, lorsque la composition des deux solvants varie, est particulièrement efficace dans l'analyse de ce type d'interaction ([4]). Des principaux travaux effectués jusqu'ici ([4]), il ressort que la complexation par liaison hydrogène des sites carbonyle des chaînes aboutit généralement à la formation de complexes de type 1.1 (une molécule de donneur par groupement carbonyle) et qu'elle est toujours d'autant plus importante que le mélange de solvants est plus riche en donneur de protons. Cependant, de telles données ne fournissent aucune indication sur les interactions non spécifiques qui s'établissent au voisinage des chaînes.

Compte tenu des résultats obtenus par spectroscopie infrarouge à partir des mélanges ternaires polymère-solvant 1-solvant 2 ([4]) et des études analogues que nous effectuons actuellement dans le cas de la polyvinylpyrrolidone (PVP) ([5]), il nous a semblé intéressant de préciser le phénomène de solvatation préférentielle, décelé par diffusion de la lumière, dans les systèmes ternaires à liaison hydrogène.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSION. — Les figures 1 et 2 représentent les valeurs des masses moléculaires apparentes obtenues par diffusion de la lumière et relatives aux mélanges PVP chloroforme (ou dichloroéthane)-éthanol. On constate, pour ces deux systèmes, que les masses moléculaires dépendent de la composition des mélanges binaires et s'écartent notablement des masses moléculaires moyennes en poids, correspondant aux solvants purs.

On sait que ces variations sont interprétées par un phénomène de solvatation préférentielle du polymère par l'un des deux solvants [1]. Si la

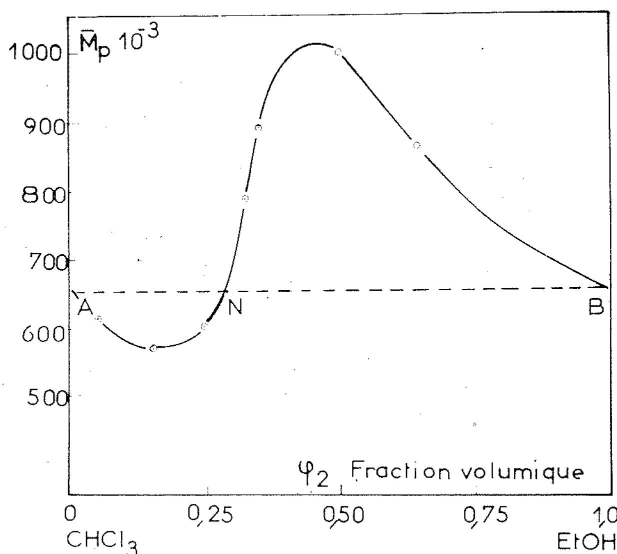


Fig. 1. — Variation de la masse moléculaire apparente d'un échantillon de polyvinylpyrrolidone ($\overline{M}_p = 645\,000$), en fonction de la composition du mélange chloroforme-éthanol (φ_2 : fraction en volume d'éthanol).

théorie de Strazielle et Benoit [1] s'applique aux systèmes polaires, on peut considérer qu'il y a adsorption préférentielle d'éthanol dans les milieux riches en chloroforme ou en dichloroéthane (segments AN). Au contraire, l'autre solvant est adsorbé préférentiellement dans les milieux concentrés en alcool (segments NB). Pour des fractions en volume d'alcool voisines de 0,30-0,40, il y a compensation entre les adsorptions des deux solvants, ce qui signifie qu'il n'y a, dans ces milieux, aucune solvatation préférentielle.

La confrontation de ces données avec celles issues de l'étude, par spectroscopie infrarouge, des liaisons hydrogène présentes dans ces mêmes systèmes [(5), (6)], nous a conduit à admettre que l'éthanol adsorbé préférentiellement (segments AN) est, en grande partie, associé aux sites carbonyle de la PVP par des liaisons hydrogène. La plus faible solvatation

d'alcool observée pour le système PVP-chloroforme-éthanol est probablement due au caractère donneur de proton non nul du chloroforme. Dans les milieux riches en alcool (segments NB), la PVP, sous forme d'une espèce macromoléculaire solvatée, adsorbe alors préférentiellement l'autre solvant. Ce dernier se trouverait vraisemblablement au voisinage des parties hydrocarbonées du complexe macromoléculaire, grâce à des interactions

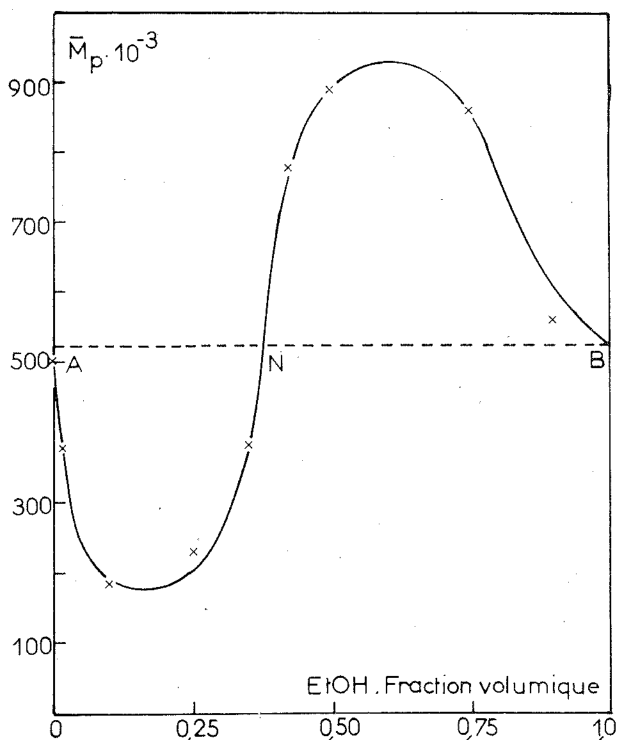


Fig. 2. — Variation de la masse moléculaire apparente d'un échantillon de polyvinylpyrrolidone ($M_p = 525\,000$) en solution dans des mélanges dichloroéthane-éthanol, en fonction de la fraction en volume d'alcool.

non spécifiques. Dans ces derniers milieux, l'alcool encore présent au voisinage des chaînes, bien que non adsorbé préférentiellement, se trouverait en partie associé au polymère par liaison hydrogène.

Nous avons, par ailleurs, considéré l'effet d'un plus fort donneur de proton en étudiant, parallèlement, le système PVP-dichloroéthane-acide acétique, dans toute la gamme de compositions des deux solvants (*fig.* 3). On constate également ici une adsorption préférentielle d'acide acétique lorsque les mélanges ternaires sont concentrés en dichloroéthane, qui est interprétée par la formation progressive du complexe par liaison hydrogène PVP-acide acétique. On observe, par contre, une très faible solvatation par le dichloroéthane dans les milieux riches en acide acétique qui semblent

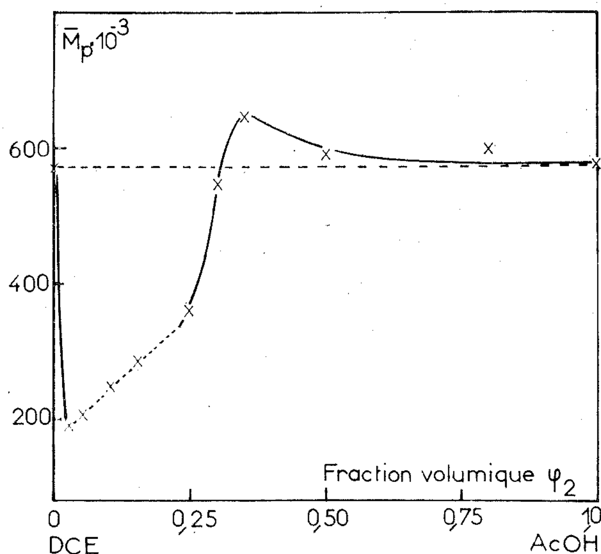


Fig. 3. — Variation de la masse moléculaire apparente d'un échantillon de polyvinylpyrrolidone ($\overline{M}_p$ = 575 000) en fonction de la composition du mélange dichloroéthane-acide acétique (φ_2 : fraction en volume d'acide acétique).

posséder la même affinité vis-à-vis des parties hydrophiles et hydrophobes des chaînes solvatées.

Il semble ainsi, d'une manière générale, que la solvatation préférentielle du chloroforme ou du dichloroéthane soit liée au caractère donneur de proton de l'autre solvant puisqu'elle parait d'autant plus faible que les interactions hydrogène sont plus fortes.

(*) Séance du 7 février 1972.

(1) C. Strazielle et H. Benoit, *J. Chim. Phys.*, 38, 1961, p. 675 et 678.

(2) M. Jacob et M. Daune, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 1400.

(3) Z. Tuzar et P. Kratochvil, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 32, 1967, p. 3358.

(4) P. Combelas, F. Cruege, J. Lascombe, C. Quivoron, M. Rey-Lafon et B. Sébille. *Spectrochimica Acta*, 26 A, 1970, p. 1323; M. H. Baron, J. de Villepin, C. Quivoron et M.-L. Josien, *J. Chim. Phys.*, 67, 1970, p. 1759; T. Lucas, C. Quivoron et B. Sébille, *J. Chim. Phys.*, 68, 1971, p. 1278.

(5) C. Lety-Sistel, B. Chaufer, B. Sébille et C. Quivoron, *J. Chim. Phys.*, (en préparation).

(6) B. Chaufer, C. Sistel, B. Sébille et C. Quivoron, Communication présentée au 23e *Congrès I.U.P.A.C.* de Boston, 1971, preprint, vol. 1, p. 275.

Laboratoire de Physicochimie
macromoléculaire
de l'Université Paris VI,
École Supérieure
de Physique et de Chimie,
10, rue Vauquelin,
75-Paris, 5e.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Action de l'oxygène sur le chromite de fer pulvérulent.* Note (*) de M. **Bernard Gillot**, Mme **Denise Delafosse** et Mlle **Florence Ledoux**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'action de l'oxygène sur le chromite de fer à température modérée conduit à la formation d'un composé du type $(FeCr)_{3-x}O_4$. La vitesse globale de la transformation est liée à la diffusion des cations Fe^{2+} dans le réseau de l'oxyde et à la formation simultanée de lacunes cationiques. On observe des changements importants dans les propriétés électriques et magnétiques du produit oxydé et une diminution continue du paramètre cristallographique en fonction du taux de conversion.

Le chromite de fer préparé par la méthode de Boreskov ([1]) a une composition quasi stœchiométrique; le rapport Cr/Fe = 2,01. La structure est du type spinelle normale, les Fe^{2+} occupant dans le réseau les sites tétraédriques et les Cr^{3+} les sites octaédriques laissés par l'empilement compact des atomes d'oxygène.

Le paramètre cristallographique est 8,383 Å. Comme les autres chromites de ce type ([2]) le chromite de fer est un semi-conducteur de type *p* à lacunes cationiques. Pour un échantillon possédant une surface de 14 m^2/g et constitué de grains sphériques sans porosité, dont le rayon moyen est égal à 850 Å (aucune hystérésis n'est décelable dans la courbe adsorption-désorption à l'azote), comprimé entre deux électrodes de platine sous 1 kg/cm^2 de pression, l'énergie d'activation de conduction sous vide est 0,3 ± 0,04 eV aux températures inférieures à 200°C et 0,44 ± 0,04 eV au-delà. Le signal de résonance paramagnétique électronique obtenu sous vide est comparable à celui du chromite de magnésium pulvérulent et lié à l'interaction d'échange des Cr^{3+} ([3]). La raie est centrée sur 3 250 Gs et ΔH = 1000 Gs. A partir de 250°C, l'oxygène est fixé irréversiblement sur le chromite de fer. La quantité fixée reste indépendante de la température et de la pression dans les domaines expérimentaux étudiés (250°C < T°C < 520°C; $0,05 < P_{O_2} < 100$ Torr) et correspond à 0,42 atome d'oxygène par molécule de chromite initial soit une composition globale $FeCr_2O_{4,42}$. Le système cristallin du composé obtenu reste inchangé (c. f. c.) mais on observe une diminution de la maille liée à la transformation d'un certain nombre de Fe^{2+} en Fe^{3+}.

L'évolution du paramètre cristallin suit le degré de transformation et pour la quantité maximale d'oxygène fixée dans nos conditions expérimentales a_0 = 8,3 Å ± 0,002.

Le signal de résonance paramagnétique électronique (RPE) du produit oxygéné est 200 à 300 fois plus intense que celui du chromite initial; centré sur 2 650 Gs, sa largeur est ΔH = 370 Gs, il indique une inter-

action d'échange considérablement plus grande liée à une diminution de la distance Cr^{3+} — Cr^{3+} et sans doute à la présence de Fe^{3+} dans le réseau.

Les mesures de conductivité électrique et d'effet Seebeck manifestent une transformation du semi-conducteur p qui devient alors intrinsèque. L'énergie d'activation de conduction déterminée sous une pression d'oxygène de 10 Torr est $0{,}26 \pm 0{,}04$ et dans l'intervalle $25 < T < 250^{o}C$ et $0{,}61 \pm 0{,}04$, à $T > 250^{o}C$.

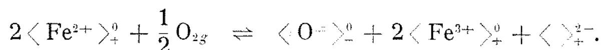
L'étude des courbes de marche globale de la réaction d'oxydation en fonction du temps obtenues à différentes températures et différentes pressions sont d'allures paraboliques. Elles sont superposables dans une affinité par rapport au temps. Ces courbes sont transformées en droites au moyen de l'expression $2/3\,\alpha + (1-\alpha)^{2/3} - 1 = kt$, où α exprime le taux de transformation, obtenue en symétrie sphérique par résolution du système d'équations des étapes élémentaires dans lequel seul l'étape de diffusion n'est pas en quasi équilibre [8]. En outre, dans le calcul, le coefficient d'expansion Δ est pris égal à 1 ce qui se justifie aisément, les masses spécifiques étant voisines.

L'influence de la température sur la vitesse de la réaction conduit à déterminer une énergie d'activation apparente de 24 ± 2 kcal liée au processus de diffusion. D'autre part la loi de vitesse en fonction de la pression d'oxygène est de la forme

$$v = f\,KP_{O_2}^{0,6}.$$

L'ensemble de ces données peuvent être comparées aux résultats obtenus dans l'oxydation de la magnétite submicronique [5]. Il se forme une solution solide de composition $Fe_{3-x}O_4$ possédant la structure de la magnétite initiale. La vitesse du processus est réglée par la diffusion des cations avec formation et migration des lacunes cationiques.

L'oxydation ménagée du chromite de fer conduit à la phase de structure spinelle $Fe^{2+}_{0,145}$, $Fe^{3+}_{0,736}$, $Cr^{3+}_{1,81}O_4$, soit $(FeCr)_{3-x}O_4$ avec création de lacunes cationiques suivant le schéma



$$2\langle Fe^{2+}\rangle^{0}_{+} + \frac{1}{2}O_{2g} \rightleftharpoons \langle O^{=}\rangle^{0}_{-} + 2\langle Fe^{3+}\rangle^{0}_{+} + \langle\ \rangle^{2-}_{+}.$$

L'influence de la pression sur la vitesse globale de la transformation est conforme à ce que l'on peut attendre d'un tel mécanisme de diffusion. En effet, le coefficient de diffusion est proportionnel à la concentration en lacunes cationiques [6]. On détermine aisément [7] que le coefficient de diffusion du fer dans la magnétite est de la forme $D_{Fe} = k\,P_{O_2}^{2/3}$.

L'oxydation du chromite de fer aux températures inférieures à $530^{o}C$ conduit à la formation d'une solution solide $(FeCr)_{3-x}O_4$ les Fe^{2+} restant assurant la stabilité du réseau. Les propriétés physicochimiques de ce

composé sont très différentes de la spinelle de départ, en particulier les propriétés magnétiques et électriques. Il convient d'envisager, comment s'effectue, et à quel seuil de température, la formation d'un composé du type $(FeCr)_2O_3$ correspondant à l'oxydation complète des cations fer divalents.

(*) Séance du 7 février 1972.

(1) T. M. Yur'eva, G. K. Boreskov, V. I. Zarkov, L. G. Karakchiev, V. V. Popovskii et V. A. Chigrina, *Kinetic i Kataliz*, 9, n° 6, p. 1291-1295.
(2) M. Moreau, *Thèse 3e cycle*, Dijon, 1970.
(3) B. Gillot, B. Chaillot, D. Delafosse, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1829.
(4) A. M. Ginsling et B. P. Brounshtein, *J. Appl. Chem. S. S. S. R.*, 23, 1950, p. 1249.
(5) W. Feiknecht, K. J. Gallagher, 228, 1970, p. 548.
(6) H. Schmalzried, *Z. Phys. Chem.*, 33, 1962, p. 111.
(7) K. Hauffe, *Oxidation of Metals*, p. 25.
(8) P. Barret, *Cinétique hétérogène*, Gauthier-Villars, Paris (à paraître).

Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, 21-Dijon, Côte-d'Or.

CHIMIE STRUCTURALE. — *Détermination de la structure cristalline de l'éthylènediamine* $NH_2-CH_2-CH_2-NH_2$. Note de Mmes **Solange Jamet-Delcroix** et **Hélène Gillier-Pandraud**, présentée par M. Henri Normant.

La structure de l'éthylènediamine solide a été déterminée par diffraction des rayons X sur monocristaux à — 60°C. L'éthylènediamine se présente sous une conformation *trans*.

Dans le cadre de l'étude des composés d'addition des halogénures de lithium avec l'éthylènediamine [(1), (2)], il nous a semblé intéressant d'étudier la structure cristalline de l'éthylènediamine elle-même. Les cristaux d'éthylènediamine dont le point de fusion est de 8°,5 ont été obtenus selon un procédé décrit par M. Renaud et R. Fourme (3). Le refroidissement des cristaux étant très délicat, ces derniers ne résistant pas aux

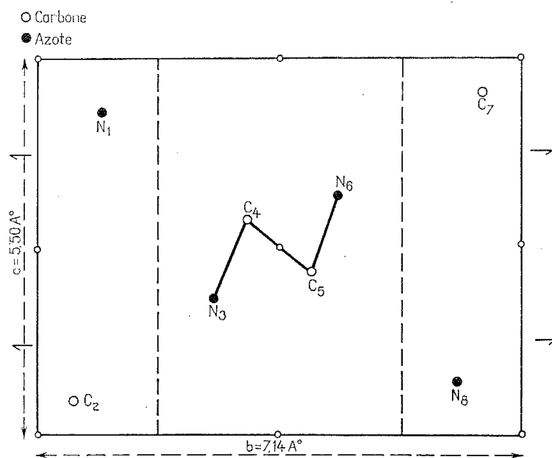


Fig. 1

chocs thermiques, tous les enregistrements ont été effectués à — 60 ∓ 5°C sur un goniomètre de Weissenberg équipé d'un dispositif Renaud-Fourme (4).

Les paramètres de la maille ont été déterminés à partir des diagrammes de cristal tournant et de Weissenberg. La maille monoclinique est la suivante :

$$a = 5,65 \pm 0,05\ \text{Å}, \quad b = 7,14 \pm 0,02\ \text{Å}, \quad c = 5,50 \pm 0,05\ \text{Å},$$
$$\beta = 125°35' \pm 40', \quad V = 179 \pm 5\ \text{Å}^3.$$

L'angle β a été calculé à partir des diagrammes de Weissenberg $hk1$, $1\,kl$, $2\,kl$, $3\,kl$ en appliquant la méthode de la trace angulaire décrite par Buerger [5]. Le réseau comporte deux molécules par maille, la densité théorique est 1,11 g/cm³, cette valeur a été contrôlée expérimentalement par la méthode de flottaison. Les lois d'extinction observées :

$$h\,0\,l \text{ absent pour } l = 2n+1,$$
$$0\,k\,0 \quad » \quad » \quad k = 2n+1$$

caractérisent le groupe spatial $P\,2_1/c$.

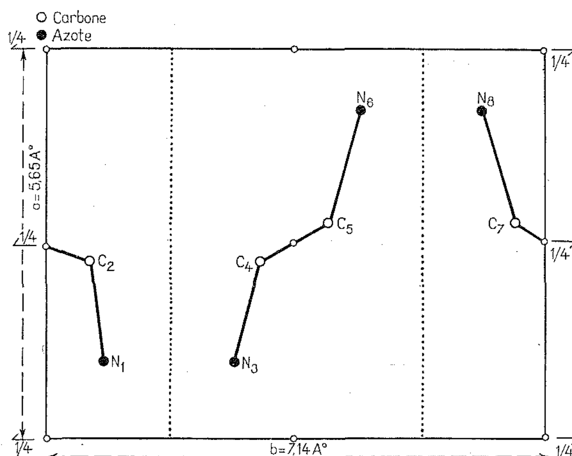


Fig. 2

Les atomes de carbone et d'azote ont été localisés par l'interprétation des fonctions de Patterson P (U, V) et P (V, W) et des projections de densité électronique sur les plans $y\,O\,z$ et $x\,O\,y$.

Les coordonnées des atomes d'azote et de carbone, les coefficients de remise à l'échelle absolue des facteurs de structure et les coefficients d'agitation thermique des atomes supposés anisotropes ont été affinés par la méthode des moindres carrés en utilisant le programme Busing et Lévy [6]. Le coefficient de reliabilité est égal à 0,11 au dernier cycle. Le tableau I donne les valeurs des coordonnées atomiques exprimées en fraction de bord de maille, les coefficients d'agitation thermique et les écarts-types correspondants.

TABLEAU I

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
C.....	0,5490	0,4316	0,4336	0,020	0,0104	0,022	—0,0004	0,009	—0,003
	0,0008	0,0004	0,0007	0,002	0,0005	0,002	0,0007	0,001	0,001
N.....	0,8524	0,3673	0,6400	0,023	0,0125	0,031	0,0025	0,014	—0,0002
	0,0007	0,0004	0,0006	0,002	0,0006	0,002	0,0008	0,001	0,0008

Les principales distances interatomiques et les angles de valence sont reportés dans le tableau ci-dessous. Les figures 1 et 2 représentent les projections de la structure sur les plans $\vec{b}.\vec{c}$ et $\vec{a}.\vec{b}$.

TABLEAU II

Liaison	Distance (Å)
C_4—C_5	1,51 ± 0,03
C_5—N_6	1,47 ± 0,02
$N_6 \ldots N_8$	3,26 ± 0,03
$\widehat{C_4C_5N_6}$	114° ± 1°

Il se forme des chaînes parallèles à l'axe $\vec{a}$, celles-ci sont liées entre elles par des liaisons hydrogène N—H...N (3,26 Å). La molécule d'éthylène-diamine se présente ici en conformation *trans*, les atomes de carbone et d'azote sont situés dans un même plan.

Dans les composés LiCl.2 En, LiBr.2 En, cette molécule se présente sous ses deux conformations gauche et *trans* et uniquement en conformation gauche pour LiI.3 En. Par diffraction électronique entre 55 et 115°C, A. Yokozeki et Kozo, Kuchitsu [6] ont mis en évidence une conformation gauche pour l'éthylènediamine; il y aurait seulement un très faible pourcentage de molécules d'éthylènediamine en conformation *trans*.

(*) Séance du 31 janvier 1972.

(1) S. Jamet-Delcroix, *J. Chim. Phys.*, 64, n° 4, 1967, p. 601.
(2) H. Gillier et S. Jamet-Delcroix, *Acta Cryst.*, 27, 1971, p. 2476-2479.
(3) M. Renaud et R. Fourme, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 89, (2), 1966, p. 243.
(4) M. Renaud et R. Fourme, *Acta Cryst.*, 22, 1967, p. 695.
(5) M. J. Buerger, *X Ray Crystallography*, John Wiley, New York, 1958, p. 377.
(6) W. R. Busing et H. A. Levy, Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
(7) A. Yokozeki, Kozo et Kuchitsu, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 43, 1970, p. 2664.

Laboratoire
de Chimie systématique,
Université de Paris VI,
8, rue Cuvier,
75-Paris, 5e.

CRISTALLOCHIMIE. — *Détermination des structures cristallines des deux diastéréoisomères racémiques du méthyl-2 [hydroxy-1′ phényl-1′ propyl] benchrotrène.* Note (*) de MM. **Yves Dusausoy**, **Jack Besançon** et **Jean Protas**, présentée par M. Jean Wyart.

La forme F 89°C du méthyl-2 [hydroxy-1′ phényl-1′ propyl] benchrotrène cristallise dans l'holoédrie du système triclinique avec $a = 12,83$ Å, $b = 10,98$ Å, $c = 6,59$ Å, $\alpha = 72,9°$, $\beta = 101,9°$, $\gamma = 112,2°$. La forme diastéréoisomère F 163°C cristallise dans l'holoédrie du système monoclinique, groupe d'espace C 2/c avec $a = 21,00$ Å, $b = 17,79$ Å, $c = 12,43$ Å, $\beta = 111,5°$. Les deux structures ont été résolues par la méthode de l'atome lourd. Les configurations relatives obtenues pour chacune des deux formes confirment celles qui ont été proposées par analyse spectroscopique.

Une Note précédente ([1]) décrit la synthèse et propose une configuration relative pour plusieurs composés benchrotréniques présentant deux groupes chiraux : un groupe dont la chiralité est d'origine métallocénique et un groupe dont la chiralité est d'origine carbonée. Les configurations proposées s'appuient sur l'analyse critique de données spectroscopiques (infrarouge et résonance magnétique nucléaire). Elles font jouer un rôle essentiel au cône d'anisotropie du groupe phényle et de ce fait postulent au départ une conformation déterminée pour le groupe phényle. La validité des hypothèses conformationnelles avancées ne peut être confirmée que par l'analyse cristallographique. Nous avons étudié deux représentants caractéristiques de la série : les deux formes racémiques diastéréoisomères du méthyl-2 [hydroxy-1 phényl-propyl] benchrotrène.

La forme racémique F 89° cristallise dans l'holoédrie du système triclinique. Les paramètres de la maille ont pour valeurs

$$a = 12,83 \pm 0,02 \text{ Å}, \quad b = 10,98 \pm 0,02 \text{ Å}, \quad c = 6,59 \pm 0,01 \text{ Å},$$
$$\alpha = 72,87 \pm 0,15°, \quad \beta = 101,95 \pm 0,15°, \quad \gamma = 112,16°,$$
$$V = 817 \text{ Å}^3, \quad d_{calc} = 1,41, \quad Z = 2 \text{ molécules.}$$

La forme racémique F 163° cristallise dans l'holoédrie du système monoclinique avec les paramètres suivants :

$$a = 21,00 \pm 0,04 \text{ Å}, \quad b = 17,89 \pm 0,03 \text{ Å}, \quad c = 12,43 \pm 0,02 \text{ Å},$$
$$\beta = 111,51 \pm 0,15°, \quad V = 3407 \text{ Å}^3, \quad d_{calc} = 1,35, \quad Z = 8 \text{ molécules.}$$

L'enregistrement des réseaux réciproques a été réalisé sur diffractomètre automatique en utilisant le rayonnement K_α du cuivre. Les nombres de

TABLEAU I

Alcool F 89°C

	x	$10^5\,\sigma x$	y	$10^5\,\sigma y$	z	$10^5\,\sigma z$	B (Å²)	σB
Cr......	0,082 37	11	0,287 67	13	0,063 65	23	3,542	0,032
C 1......	0,205 72	93	0,298 47	87	—0,139 99	161	3,241	0,180
C 2......	0,186 59	98	0,425 93	95	—0,205 05	158	3,769	0,208
C 3......	0,073 73	109	0,424 82	101	—0,254 44	166	4,044	0,220
C 4......	—0,019 75	116	0,306 46	101	—0,252 33	176	4,344	0,240
C 5......	—0,000 17	106	0,180 08	113	—0,197 78	167	4,372	0,244
C 6......	0,110 92	94	0,179 93	95	—0,143 80	161	3,732	0,212
C 7......	0,277 92	156	0,562 47	110	—0,224 60	228	4,848	0,260
C 8......	0,323 71	99	0,288 21	89	—0,091 34	172	3,932	0,220
C 9......	0,370 89	107	0,327 20	118	—0,306 47	191	4,808	0,272
C 10.....	0,495 81	131	0,328 23	167	—0,279 51	245	6,288	0,368
C 11.....	0,327 05	106	0,151 80	105	0,042 25	178	4,040	0,220
C 12.....	0,304 75	134	0,044 12	111	—0,060 75	265	5,060	0,264
C 13.....	0,313 11	147	—0,080 03	136	0,065 92	351	6,248	0,356
C 14.....	0,339 86	169	—0,101 93	152	0,290 05	285	6,484	0,372
C 15.....	0,362 42	162	0,002 22	185	0,387 08	269	6,608	0,396
C 16.....	0,356 22	107	0,131 88	139	0,261 78	221	5,452	0,312
Cp 1.....	0,115 85	105	0,165 59	99	0,301 50	175	4,444	0,248
Cp 2.....	0,152 28	107	0,420 97	102	0,200 45	218	4,988	0,288
Cp 3.....	—0,043 63	98	0,253 19	106	0,186 14	211	4,612	0,264
O 1.....	0,132 23	98	0,088 30	81	0,457 23	139	5,604	0,208
O 2.....	0,198 16	102	0,511 57	83	0,281 26	149	6,436	0,252
O 3.....	—0,121 58	70	0,229 93	93	0,272 54	141	6,666	0,244
OH.....	0,392 88	93	0,386 85	74	0,031 61	152	5,108	0,184

TABLEAU II

Alcool F 163°C.

	x	$10^5\,\sigma x$	y	$10^5\,\sigma y$	z	$10^5\,\sigma z$	B (Å²)	σB
Cr......	0,581 04	12	0,303 44	17	—0,022 63	24	2,581	0,023
C 1......	0,626 37	85	0,288 17	106	—0,158 02	171	3,036	0,189
C 2......	0,637 90	65	0,384 07	98	—0,110 15	142	1,930	0,184
C 3......	0,645 98	71	0,205 97	115	—0,080 96	159	2,842	0,176
C 4......	0,671 30	63	0,398 19	96	0,007 29	133	1,905	0,185
C 5......	0,680 39	76	0,223 03	103	0,037 85	165	3,117	0,211
C 6......	0,693 62	62	0,320 31	91	0,088 07	151	1,830	0,193
C 7......	0,730 78	82	0,322 81	106	0,214 62	178	3,578	0,211
C 8......	0,684 56	70	0,505 32	110	0,051 15	132	2,788	0,202
C 9......	0,641 54	84	0,580 96	117	—0,036 80	149	3,074	0,179
C 10.....	0,653 16	112	0,686 84	141	0,012 64	215	5,072	0,178
C 11.....	0,807 10	87	0,548 91	126	0,196 71	165	4,003	0,190
C 12.....	0,878 40	107	0,565 86	116	0,217 87	191	4,321	0,182
C 13.....	0,899 36	99	0,566 84	119	0,124 06	191	3,988	0,186
C 14.....	0,763 15	68	0,527 44	108	0,083 64	141	2,314	0,189
C 15.....	0,856 13	87	0,548 46	106	0,014 99	163	3,207	0,171
C 16.....	0,787 42	99	0,524 85	120	—0,009 89	176	3,283	0,186
C 17.....	0,511 58	92	0,387 77	115	—0,086 30	156	2,946	0,185
C 18.....	0,518 76	112	0,204 73	133	—0,065 22	193	4,437	0,175
C 19.....	0,556 58	126	0,315 13	148	0,108 59	216	5,142	0,179
O 1.....	0,468 10	56	0,444 68	83	—0,131 07	115	3,931	0,131
O 2.....	0,478 76	78	0,142 47	130	—0,092 80	137	6,627	0,128
O 3.....	0,558 57	78	0,321 29	107	0,199 38	152	6,650	0,142
OH.....	0,675 58	62	0,515 80	74	0,160 32	103	3,024	0,129

réflexions indépendantes, satisfaisant au critère statistique $\sigma(I)/I < 0{,}15$, pour résoudre les structures sont respectivement 1450 et 907. Elles ont été corrigées des phénomènes de Lorentz et de polarisation. L'analyse des sections de la fonction de Patterson permet de déterminer les coordonnées de l'atome de chrome. Ces dernières, affinées par méthode de moindres carrés conduisent aux facteurs résiduels R = 0,47 et 0,44. Des sections de la fonction de densité électronique font apparaître le substrat organique et le trépied carbonyle. Un affinement des coordonnées fractionnaires de chaque atome affecté d'un facteur d'agitation thermique isotrope et individuel conduit alors aux facteurs résiduels R = 0,078 et 0,070. Les tableaux I et II donnent les coordonnées fractionnaires et l'agitation thermique de chaque atome.

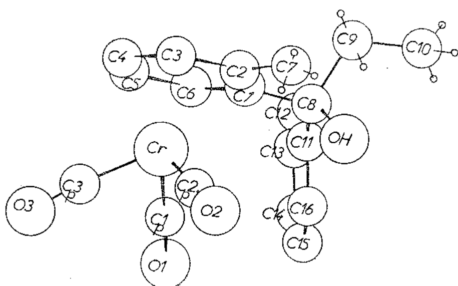


Fig. 1

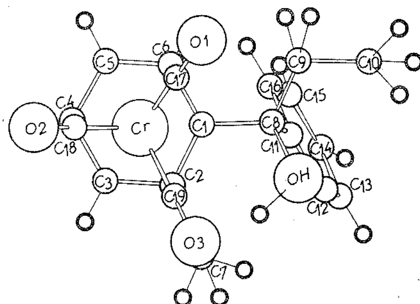


Fig. 2

Fig. 1. — Molécule de l'alcool F 89°C

Fig. 2. — Molécule de l'alcool F 163°C

Les structures cristallines des deux diastéréoisomères montrent

— que le trépied carbonyle, dans les deux molécules diastéréoisomères est en position éclipsée par rapport au méthyle situé en *ortho* de la fonction alcool;

— que les configurations relatives correspondent respectivement aux chiralités indiquées :

pour F 89°C : 1 (S) méthyl-2 [(S) hydroxy-1′ phényl-propyl] benchrotrène ou 1 (R), 2 (R) (*fig.* 1),

pour F 163°C : 1 (S) méthyl-2 [(R) hydroxy-1′ phényl-propyl] benchrotrène ou 1 (R), 2 (S) (*fig.* 2).

La position du groupe hydroxyle en *endo* est compatible avec l'existence d'une liaison entre OH et le coordinat $Cr(CO)_3$ suggérée par le spectre infrarouge. L'orientation du plan du groupe phényle à 97° du plan moyen benzénique complexé, indique d'autre part qu'il est légitime

de concevoir un effet diamagnétique notable dans la zone du groupe méthyle ou du proton porté par le carbone C_6. Ce sont les deux hypothèses qui ont été avancées pour interpréter les données spectroscopiques.

(*) Séance du 7 février 1972.

([1]) J. Besançon, A. Card, Y. Dusausoy et J. Tirouflet, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 545.

Y. D. et J. P. :
Laboratoire de Minéralogie
et Cristallographie,
Équipe de recherche
associée au C. N. R. S.,
Université de Nancy I,
Faculté des Sciences
Centre de II[e] *cycle,*
Case officielle n° 72,
54-*Nancy* 01,
Meurthe-et-Moselle;

J. B. : *Laboratoire*
de Chimie organique générale
associé au C. N. R. S.,
6, *boulevard Gabriel,*
21-*Dijon, Côte-d'Or.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Comportement électrochimique de l'isododécatungstate X*. Note (*) de M. **Michel Boyer**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les dérivés réduits de l'isododécatungstate X, préparés par électrolyse sur cathode de mercure, peuvent se classer en différentes séries à l'intérieur desquelles les systèmes Rédox sont réversibles, le passage d'une série à une autre entraînant une transformation du polarogramme.

L'isopolytungstate X est un polytungstate intermédiaire dans la transformation du ψ-métatungstate en métatungstate (1); son étude a été abordée dans des articles précédents [(2), (3)].

A pH 4, le polarogramme sur goutte de mercure comporte deux vagues de deux électrons (e^-) suivies d'une vague de 10 e^- de $E_{1/2}$ respectivement

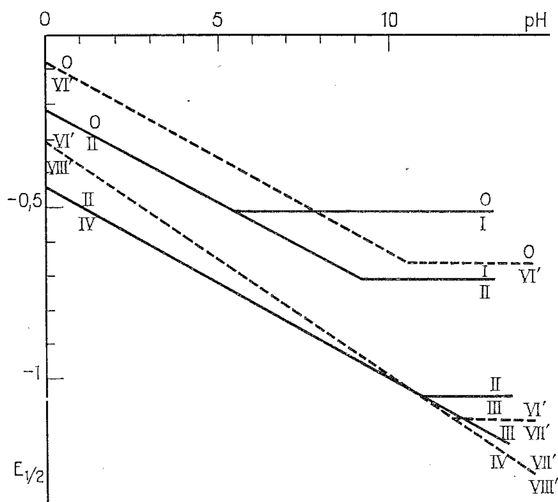


Fig. 1. — Diagramme potentiel-pH de X.

égaux à — 0,44, — 0,66 et — 1,02 V/E. C. S. (3). L'application de la polarographie à variation linéaire de potentiel sur goutte stationnaire montre que les deux premières vagues sont réversibles, la troisième ne l'étant pas (4). Les dérivés correspondants aux transferts électroniques réversibles sont classés en séries.

1. Série initiale. — Le diagramme potentiel-pH des différents systèmes Redox de X, établi par polarographie des dérivés réduits, permet de mettre en évidence le dédoublement de la vague O-II en deux vagues de 1 e^- au-dessus de pH 5 et le dédoublement de la vague II-IV en deux vagues de 1 e^- au-dessus de pH 11 en milieu de force ionique élevée (*fig.* 1).

Les quatre dérivés réduits correspondants sont notés X_I, X_{II}, X_{III}, X_{IV}. X_{II} est préparé par réduction sur mercure à — 0,55 V/E. C. S. à pH 4. Alors que les six acidités de X_0 sont fortes, X_{II} possède deux acidités faibles de pK 4,7 et 9,3. Le spectre de X_{II} dépend du pH. Des points isobestiques nets sont observés pour les pH > 4,7 (*fig.* 2), les deux espèces en présence étant la deuxième acidité de X_{II} et l'espèce complètement ionisée. X_I est préparé par oxydation de X_{II} à pH 10 en tampon H_3BO_3-LiOH. Son spectre

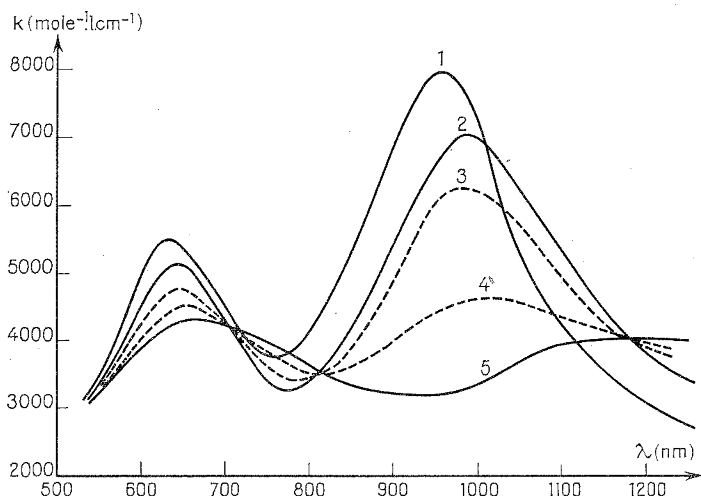


Fig. 2. — Spectres de X_{II} en fonction du pH : (1) pH 1,5; (2) pH 4,72; (3) pH 7,17; (4) pH 9,05; (5) pH 9,96.

d'absorption présente un maximum à 870 nm (*fig.* 3). X_{III} et X_{IV} sont préparés par réduction de X_{II} dans NaOH 2 M. Dans ce milieu les polarogrammes de X_{II}-X_{III} et X_{IV} se déduisent les uns des autres par translation. Ces trois espèces sont bleues et présentent une bande d'absorption entre 600 et 700 nm. Pour cette bande les coefficients d'absorption sont sensiblement proportionnels aux nombres d'électrons fixés comme dans le cas du métatungstate [5] et des hétéropolytungstates [6].

2. Série prime. — En milieu acide (H_2SO_4 0,5 M); la réduction au palier de la vague de 4 e^- ne s'arrête pas à ce stade de réduction mais conduit, après transformation du polarogramme, à un composé réduit à 8 e^- noté $X_{VIII'}$. Le polarogramme de ce composé possède une vague anodique de 2 e^- ($E_{1/2}$ = — 0,32 V) d'oxydation de $X_{VIII'}$ en $X_{VI'}$ et une vague de 6 e d'oxydation de $X_{VI'}$ en X_0 ($E_{1/2}$ = — 0,08 V). L'augmentation du pH entraîne un dédoublement de la vague $X_{VIII'}$-$X_{VI'}$ à pH > 12 mettant en évidence un composé réduit à 7 e^- noté $X_{VII'}$. Les polarogrammes de ces trois composés se déduisent les uns des autres par translation.

$X_{VI'}$ obtenu par oxydation de $X_{VIII'}$ au palier de la vague VI'-VIII' en milieu acide est brun, alors que $X_{VIII'}$ est bleu (*fig.* 3).

3. SÉRIE SECONDE. — Dans l'acide sulfurique 2,5 M, la réduction de $X_{VIII'}$ à — 0,75 V conduit à un nouveau dérivé bleu ayant fixé au total 14 e^- et noté $X_{XIV''}$. Cette réduction entraîne une nouvelle transformation du polarogramme; $X_{XIV''}$ possède une vague anodique de 2 e^- ($E_{1/2}$ = — 0,48 V) et une vague anodique de 12 *e* ($E_{1/2}$ = — 0,05).

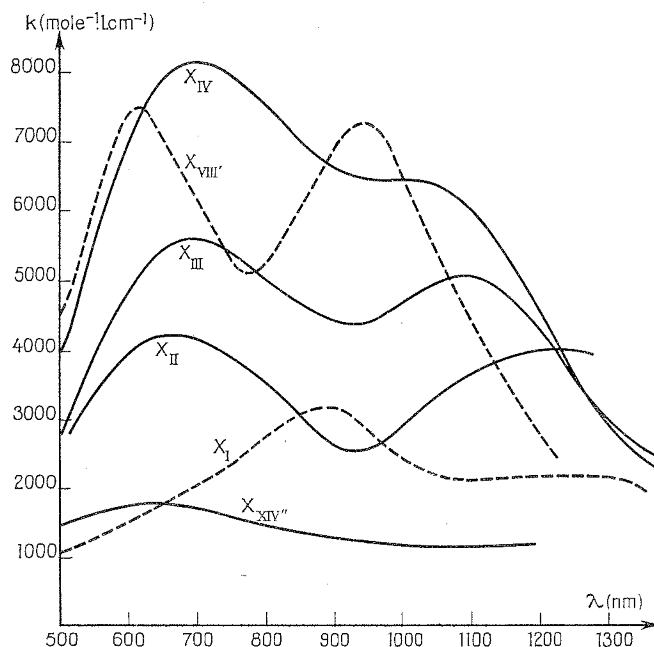


Fig. 3. — Spectre de X_I (pH 10);
X_{II}, X_{III}, X_{IV} (NaOH 2 M); $X_{VIII'}$ (H_2SO_4 0,5 M) et $X_{XIV''}$ (H_2 SO_4 2,5 M).

L'oxydation de $X_{XIV''}$ au palier de la vague XIV''-XII'' conduit, par une réaction réversible, à un dérivé brun noté $X_{XII''}$.

Le mécanisme d'oxydation de $X_{XII''}$ étudié par polarographie à variation linéaire de potentiel montre qu'elle se fait par l'intermédiaire de $X_{VI'}$ dans une suite de réactions irréversibles.

4. SÉRIE TIERCE. — Dans l'acide sulfurique 2,5 ML^{-1}, $X_{XIV''}$ possède deux vagues de réduction dont la première ($E_{1/2}$ = — 0,69 V) à une hauteur de 10 *e*.

La réduction au palier de cette vague conduit à un précipité rouge. L'analyse de ce précipité montre que le polyanion a fixé 2 *e* par W et qu'il constitue donc du tungstène au degré d'oxydation + 4 noté $X_{XXIV'''}$. L'oxydation sur goutte stationnaire de $X_{XXIV'''}$ dans H_2SO_4 2,5 ML^{-1} donne

un composé ayant même polarogramme cathodique que X_0 dans le même milieu. On peut donc admettre que la structure fondamentale de l'isopolytungstate de départ est conservée au cours des réductions successives, la formation de l'isododécatungstate n'étant pas possible dans ce milieu à partir des produits de dégradation.

Le comportement électrochimique de l'isododécatungstage X se rapproche donc de celui du métatungstate [7] dans lequel on observe également l'existence d'un certain nombre de séries de dérivés réduits à l'intérieur desquelles les réactions rédox sont réversibles, le passage d'une série à une autre s'effectuant par des réactions irréversibles entraînant des transformations des polarogrammes. Les différences entre les deux systèmes portent sur les $E_{1/2}$ des couples rédox d'une part, et sur la stabilité de certains degrés de réduction d'autre part : possibilité de préparer X_{IV} alors que $meta_{IV}$ n'est mis en évidence que par polarographie; existence de $meta_{VI}$ alors que seul $X_{VI'}$ est préparé; existence de $meta_{XVIII'''}$, tandis que X est réduit directement de 14 à 24 électrons.

(*) Séance du 31 janvier 1972.

(1) P. Souchay, F. Chauveau et B. Le Meur, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1401.

(2) M. Boyer et P. Souchay, *Rev. Chim. min.*, 8, 1971, p. 591.

(3) M. Boyer, *J. Electroanal. Chem.*, 31, 1971, p. 441-450.

(4) Les polarogrammes détaillés paraîtront dans un prochain article. Les chiffres romains indiquent le nombre d'électrons fixé par l'ion.

(5) P. Souchay et J. P. Launay, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1354.

(6) G. M. Varga, J. E. Papaconstantinou et M. T. Pope, *Inorg. Chemistry*, 9, 1970, p. 662.

(7) J. P. Launay, P. Souchay et M. Boyer, *Coll. Czechoslov. Chem. Comm.*, 36, 1971, p. 740.

Laboratoire de Chimie IV,
associé au C. N. R. S. n° 146,
8, *rue Cuvier,*
75-*Paris*, 5e.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les variations de conductivité électrique et la détermination de la nature des défauts de structure du sesquioxyde de néodyme, type* A. Note (*) de M. **Yves Wilbert**, Mmes **Hélène Breuil** et **Nicole Dherbomez**, présentée par M. Georges Champetier.

L'oxyde Nd_2O_3, à haute température, passe dans l'échelle des pressions d'oxygène, du type *n* au type *p*. Un mécanisme de conduction du type *p* est proposé.

Les études radiocristallographiques, thermogravimétriques et conductimétriques du sesquioxyde de néodyme Nd_2O_3 ont été réalisées en fonction de la température et de la pression d'oxygène en utilisant les différentes techniques mises au point au laboratoire [(1), (2), (3)].

Cet oxyde apparaît successivement à température croissante sous les formes suivantes [(4) à (8)] :

— cubique, type C des sesquioxydes des terres rares;

— monoclinique, type B des sesquioxydes des terres rares;

— hexagonale, type A des sesquioxydes des terres rares.

Le passage d'une structure à l'autre s'effectue à des températures différentes suivant l'origine et l'histoire du produit.

Par analyse d'échantillons trempés ou placés dans une chambre de diffraction X haute température à atmosphère contrôlée, nous nous sommes assurés que dans les domaines de températures (800-1200°C) et de pressions d'oxygène ($p_{O_2} \leq 1$ atm) utilisés, seule la structure hexagonale, type A, était présente.

Notre étude conductimétrique, à température variable, confirme les précédentes études [(9), (10)] sur la semi-conductivité du sesquioxyde de néodyme. L'examen des courbes $\log R = f(1/T°K)$ représentées dans la figure 1 montre que :

— de 800 à 1100°C environ, la loi

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)$$

est vérifiée avec une énergie d'activation de 0,82 eV/molécule pour $p_{O_2} > 10^{-3,6}$ atm et de 0,98 eV/molécule dans l'hydrogène saturé en eau à 20°C ($p_{H_2O} = 17,5$ mm de mercure);

— à des températures supérieures à 1100°C environ, l'énergie d'activation augmente au fur et à mesure que la température croît et que la pression d'oxygène diminue.

La figure 2 représente les variations isothermes de la conductivité électrique de Nd_2O_3 type A en fonction de la pression d'oxygène d'équilibre.

Dans l'échelle des pressions d'oxygène décroissantes, nous observons à partir de 1 atm :

— une augmentation de la résistance expérimentale R_{exp} (semi-conducteur de type p);

— ensuite un palier où R_{exp} devient pratiquement indépendant de la pression partielle d'oxygène et dont la largeur diminue quand la température augmente;

— enfin une diminution de R_{exp} d'autant plus importante que la température est plus élevée (semi-conducteur de type n).

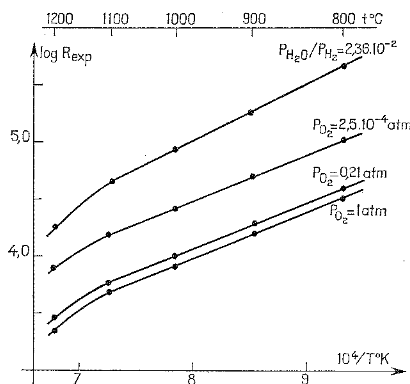


Fig. 1. — Variations de la résistance électrique de Nd_2O_3 type A sous différentes pressions d'oxygène en fonction de la température. (Diagramme log R_{exp}, $1/T°$ K.)

Les variations de R_{exp} en fonction de p_{O_2} sont interprétées en considérant un schéma électrique équivalent de trois résistances : R_p, R_n, représentatives des défauts de type p et de type n, et R_0, représentative des défauts d'origine étrangère (impuretés, défauts thermiques, etc.) telles que

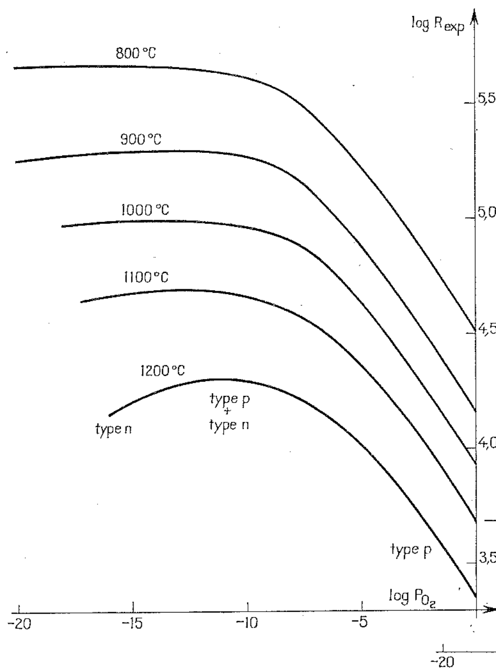
$$\frac{1}{R_{exp}} = \frac{1}{R_p} + \frac{1}{R_n} + \frac{1}{R_0} \quad \text{ou} \quad \frac{1}{R_{exp}} \propto \sigma_{exp} = \sigma_p + \sigma_n + \sigma_0.$$

Il est nécessaire de tenir compte de la résistance R_0 dans ce schéma, car la variation de la composition chimique de l'oxyde est faible, comparable à la concentration en impuretés. En effet, pour un échantillon à 99,9 %, nous avons constaté une variation du rapport oxygène/néodyme de l'ordre de 10^{-3} à 1000°C, dans un intervalle de pressions d'oxygène allant de 1 à 10^{-18} atm.

Vers les fortes pressions d'oxygène, le sesquioxyde de néodyme se comporte comme un semi-conducteur de type p, donc de défauts majoritaires p, d'où

$$R_p \ll R_n \quad \text{et} \quad \frac{1}{R_{exp}} \# \frac{1}{R_p} + \frac{1}{R_0}.$$

La variation de R_p en fonction de la pression d'oxygène est retrouvée théoriquement, comme le montre la figure 3, en retranchant de la conductivité expérimentale totale, la contribution des défauts d'origine étrangère indépendante de la pression d'oxygène. Nous trouvons ainsi que R_p varie comme $p_{O_2}^{-1/m}$ avec m égal à $6{,}0 \pm 0{,}2$.



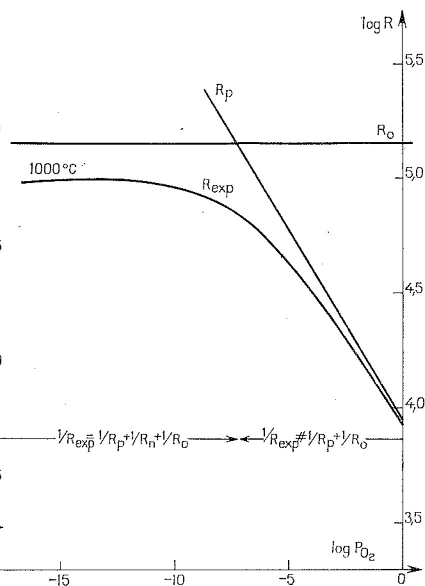
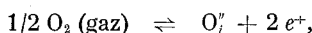


Fig. 2 Fig. 3

Fig. 2. — Variations isothermes de la résistance électrique de Nd_2O_3 type A en fonction de la pression d'oxygène d'équilibre. (Diagramme log R_{exp}, log p_{O_2}.)

Fig. 3. — Variations à 1000°C de R_{exp}, R_p et R_0 en fonction de la pression d'oxygène. (Diagramme log R, log p_{O_2}.)

Cette loi est justifiée, en admettant que l'apparition des défauts p résulte principalement de l'équilibre



$$1/2\, O_2\,(\text{gaz}) \rightleftharpoons O_i'' + 2\, e^+,$$

où O_i'' est un oxygène interstitiel deux fois ionisé et e^+ un trou en électron.

L'application de la loi d'action de masse à cet équilibre donne

$$K_{(T)} = p_{O_2}^{-1/2}\, [O_i''] . [e^+]^2,$$

comme

$$[O_i''] = 1/2\, [e^+], \qquad \frac{1}{R_p} \propto [e^+] = (2\, K_{(T)})^{1/3}\, p_{O_2}^{1/6}.$$

Vers les faibles pressions d'oxygène, le sesquioxyde de néodyme se comporte comme un semi-conducteur de type *n*, donc de défauts majoritaires *n* d'où

$$R_n \ll R_p \quad \text{et} \quad \frac{1}{R_{exp}} \neq \frac{1}{R_n} + \frac{1}{R_0}.$$

La variation de R_n en fonction de la pression d'oxygène ne peut être déterminée avec précision du fait de l'étroitesse du domaine d'existence du Nd_2O_3 de type *n* dans l'échelle des pressions d'oxygène.

La largeur du palier situé entre les zones *p* et *n* diminue quand la température augmente, ce qui montre qu'aux températures élevées, la contribution des impuretés à la conductance totale est de moins en moins importante, les concentrations en porteurs *p* et *n* devenant prépondérantes.

(*) Séance du 24 janvier 1972.

([1]) A. Duquesnoy, *Thèse*, Lille, 1966; *Revue des Hautes températures et réfractaires*, 3, 1965.
([2]) J. P. Delmaire, H. Le Brusq, J. J. Oehlig et F. Marion, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1250.
([3]) Y. Wilbert, *Thèse*, Amiens, 1971.
([4]) A. Iandelli, *Gazz. Chim. ital.*, 77, 1947, p. 312.
([5]) M. V. Shafer et R. Roy, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 42, 1959, p. 563.
([6]) R. S. Roth et S. J. Schneider, *J. Res. Nat. Bur. Standards*, 64 A, 1960, p. 309.
([7]) J. Warshaw et R. Roy, *J. Phys. Chem.*, 65, 1961, p. 2048.
([8]) V. B. Glushkova et A. G. Boganov, *Izv. Akad. Nauk S. S. S. R.*, Ser. Khim., 1965, p. 1131.
([9]) Foëx, *Comptes rendus*, 220, 1945, p. 359.
([10]) V. W. Noddack et H. Walch, *Z. Electrochem.*, 63, 1959, p. 269.

Laboratoire de Chimie générale,
U. E. R.
des Sciences exactes
et naturelles,
33, rue Saint-Leu, 80-Amiens,
Somme.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les types structuraux des composés intercalaires* $MSnS_2$ (M = Li, Na, K, Rb). Note (*) de Mme **Annie Le Blanc**, et M. **Jean Rouxel**, présentée par M. Georges Champetier.

Les phases $MSnS_2$ sont isotypes des composés intercalaires $MTiS_2$. $LiSnS_2$ est du type NiAs. $NaSnS_2$, $KSnS_2$ et $RbSnS_2$, rhomboédriques, se réfèrent respectivement à une coordinence octaédrique de l'alcalin pour le premier, prismatique pour les derniers. Une systématique structurale est donnée en fonction de la succession des feuillets sulfurés et de la coordinence de l'alcalin.

Nous avons signalé antérieurement la préparation des composés intercalaires $MSnS_2$ [1]. Obtenus à partir de SnS_2 et des solutions des métaux alcalins dans l'ammoniac liquide, ces dérivés sont mal cristallisés et coexistent d'ailleurs avec du sulfure SnS, voire de l'étain, résultant d'un processus de réduction de SnS_2 : aucune étude structurale n'avait pu alors être menée.

L'élaboration récente des séries M_xTiS_2 [2] et M_xZrS_2 [3], dont certains termes bien cristallisés ont autorisé une étude structurale, a mis en évidence l'isotypie probable des dérivés $MSnS_2$ et de leurs homologues $MTiS_2$. Nous avons repris sur cette base l'étude structurale des phases $MSnS_2$.

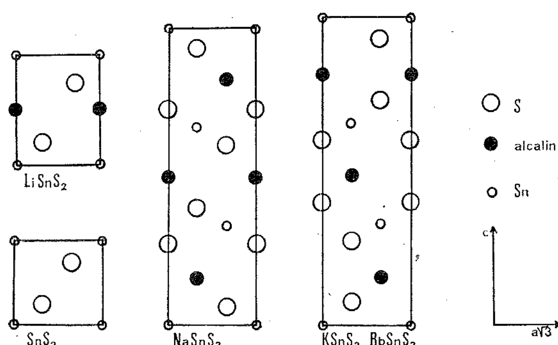
$K\,Sn\,S_2$ et $Rb\,Sn\,S_2$ présentaient le meilleur état de cristallisation. Ils sont isotypes, de même que le sont leurs homologues $KTiS_2$ et $RbTiS_2$. L'examen des spectres Debye-Scherrer fait apparaître leur analogie avec le diagramme de SnS_2. L'édifice obtenu dérive directement de la maille de SnS_2 avec conservation du polygone de base et triplement du paramètre *c*. Ceci suggère l'occupation par l'alcalin de positions entre feuillets successifs SnS_2. Nous avons montré [2] que dans une telle filiation structurale la coordinence prise par l'alcalin se traduit par ailleurs clairement par la présence ou l'absence systématique de raies de diffraction X, attachées à certains plans « sensibles » : pour une coordinence octaédrique, la réflexion 104 est d'intensité maximale (100) alors que la réflexion 015 est très faible, voire absente ($\simeq 2$ dans $NaTiS_2$), pour une coordinence prismatique, au contraire, 104 est absente et 015 voit son intensité atteindre, en valeur relative, des valeurs comprises, selon les composés, entre 80 et 100. $KSnS_2$ et $RbSnS_2$ sont du type prismatique. Le groupe spatial est R_3. Tous les atomes sont en position $3\,a$: 0, 0, 0; 2/3, 1/3, $1/3 + z$; 1/3, 2/3, $2/3 + z$. Les valeurs obtenues pour z sont rassemblées dans le tableau I.

Tableau I

Composé	z alcalin	z étain	z soufre 1	z soufre 2
$KSnS_2$	0,83	1,00	0,38	0,63
$RbSnS_2$	0,79	1,01	0,36	0,63

Le facteur de reliabilité vaut 0,12 pour $KSnS_2$ et 0,18 pour $RbSnS_2$. Ces valeurs élevées s'expliquent par la méthode mise en œuvre, la qualité moyenne des spectres, l'impossibilité de considérer des facteurs thermiques isotropes et *à fortiori* anisotropes.

$NaSnS_2$ présente également un diagramme X dérivé de celui de SnS_2, avec conservation du paramètre *a* et triplement de *c*. La coordinence prise par l'alcalin est cette fois octaédrique. $NaSnS_2$ est en effet isotype de $NaTiS_2$. La structure est du type $NaHF_2$, groupe spatial $R\bar{3}m$.



Section des mailles hexagonales par des plans $11\bar{2}0$.

L'étain occupe les positions 3 *a* (0, 0, 0, d'homologues 1/3, 2/3, 2/3 et 2/3, 1/3, 1/3) et le sodium les positions 3 *b* (0, 0, 1/2 d'homologues 1/3, 2/3, 1/6 et 2/3, 1/3, 5/6). Pour les positions 6 *c* à six équivalents, occupées par le soufre, la seule inconnue est la cote z : 0, 0 $\pm z$; 1/3, 2/3, 2/3 $\pm z$; 2/3, 1/3, 1/3 $\pm z$; cette cote z est voisine de la valeur 0,25, nous avons par exemple trouvé 0,274 dans $NaTiS_2$, mais la moins bonne cristallisation de $NaSnS_2$ rend illusoire toute détermination précise.

$LiSnS_2$, comme $LiTiS_2$ est du type NiAs. Le lithium occupe les positions 0, 0, 1/2 du réseau d'accueil. Ceci a en général pour effet de modifier légèrement la cote des feuillets sulfurés adjacents, mais ici encore le mauvais état de cristallisation ne permet pas d'atteindre une telle précision.

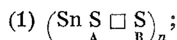
$CsSnS_2$ est amorphe aux rayons X.

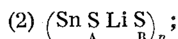
La figure illustre les différents types structuraux rencontrés. On peut établir une systématique structurale prenant appui sur l'ordre de répétition des feuillets sulfurés et la coordinence prise par l'alcalin (tableau II). Si on représente par $(AB)_n$ la succession des feuillets sulfurés dans l'édifice CdI_2 de SnS_2, cette succession devient $(ABC\ ABC)_n$ dans $NaSnS_2$ et $(AA\ BB\ CC)_n$ dans $KSnS_2$ et $RbSnS_2$.

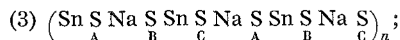
TABLEAU II

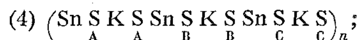
Composé	Description en maille hexagonale: Groupe spatial	Description en maille hexagonale: Paramètres (Å)	Succession des feuillets	Coordinence: Étain	Coordinence: Alcalin	Succession des couches
SnS_2....	$P\bar{3}m1$	$a = 3,64$; $c = 5,90$	$(AB)_n$	Octaédrique	–	(1)
$LiSnS_2$..	$P\bar{3}m1$	$a = 3,67$; $c = 7,9$	$(AB)_n$	»	Octaédrique	(2)
$NaSnS_2$.	$R\bar{3}m$	$a = 3,69$; $c = 25,54$	$(ABC\ ABC)_n$	»	»	(3)
$KSnS_2$..	$R3$	$a = 3,67$; $c = 25,61$	$(AA\ BB\ CC)_n$	»	Prismatique	(4)
$RbSnS_2$.	$R3$	$a = 3,76$; $c = 24,33$	$(AA\ BB\ CC)_n$	»	»	(5)

Succession des couches :

(1)  $\left(\mathrm{Sn}\ \underset{A}{\mathrm{S}}\ \square\ \underset{B}{\mathrm{S}}\right)_n$;

(2)  $\left(\mathrm{Sn}\ \underset{A}{\mathrm{S}}\ \mathrm{Li}\ \underset{B}{\mathrm{S}}\right)_n$;

(3)  $\left(\mathrm{Sn}\ \underset{A}{\mathrm{S}}\ \mathrm{Na}\ \underset{B}{\mathrm{S}}\ \mathrm{Sn}\ \underset{C}{\mathrm{S}}\ \mathrm{Na}\ \underset{A}{\mathrm{S}}\ \mathrm{Sn}\ \underset{B}{\mathrm{S}}\ \mathrm{Na}\ \underset{C}{\mathrm{S}}\right)_n$;

(4)  $\left(\mathrm{Sn}\ \underset{A}{\mathrm{S}}\ \mathrm{K}\ \underset{A}{\mathrm{S}}\ \mathrm{Sn}\ \underset{B}{\mathrm{S}}\ \mathrm{K}\ \underset{B}{\mathrm{S}}\ \mathrm{Sn}\ \underset{C}{\mathrm{S}}\ \mathrm{K}\ \underset{C}{\mathrm{S}}\right)_n$;

(5)  $\left(\mathrm{Sn}\ \underset{A}{\mathrm{S}}\ \mathrm{Rb}\ \underset{A}{\mathrm{S}}\ \mathrm{Sn}\ \underset{B}{\mathrm{S}}\ \mathrm{Rb}\ \underset{B}{\mathrm{S}}\ \mathrm{Sn}\ \underset{C}{\mathrm{S}}\ \mathrm{Rb}\ \underset{C}{\mathrm{S}}\right)_n$.

Contrairement à ce que nous avons observé pour TiS_2 et ZrS_2, nous n'avons pu jusqu'à présent obtenir une fixation d'ammoniac par SnS_2 seul.

(*) Séance du 7 février 1972.

(1) A. LE BLANC, M. DANOT et J. ROUXEL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 87.
(2) J. ROUXEL, M. DANOT et J. BICHON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 3930.
(3) J. ROUXEL, J. COUSSEAU et L. TRICHET, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 243.

Laboratoire de Chimie minérale A,
U. E. R de Chimie,
B. P. nº 1044, 44-*Nantes,*
Loire-Atlantique.

CHIMIE MINÉRALE. — *Analyse par microsonde électronique des monocristaux issus du transport chimique des solutions solides* Fe_3O_4-$NiFe_2O_4$. Note (*) de MM. **Bernard Codron**, **Daniel Le Gallic**, Mme **Marie-Chantal Trinel-Dufour** et M. **Pierre Perrot**, présentée par M. Georges Champetier.

L'acide chlorhydrique gazeux a été utilisé comme agent transporteur des solutions solides Fe_3O_4-$NiFe_2O_4$. Les monocristaux obtenus, analysés par microsonde électronique, présentent un enrichissement en nickel d'autant plus important que leur taille est plus petite.

De nombreuses substances réfractaires ou se décomposant avant la fusion : semiconducteurs, composés intermétalliques (1), oxydes [(2), (3)] ou sulfures [(4), (5)] de métaux de transition, ont pu être développées sous forme monocristalline en utilisant les réactions de transport chimique.

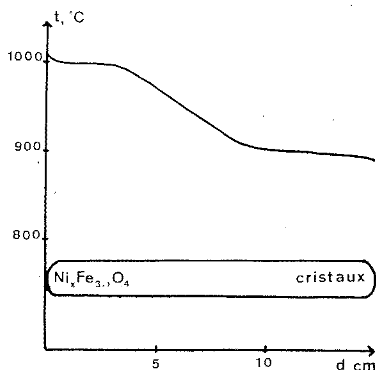


Fig. 1. — Dispositif de croissance des solutions solides Fe_3O_4-$NiFe_2O_4$

L'agent transporteur est le plus souvent I_2, Cl_2 ou HCl, et la réaction s'effectue par l'intermédiaire des halogénures métalliques gazeux. L'aspect théorique du transport chimique est bien connu et a été discuté par ailleurs [(6), (7), (8)].

L'expérience montre que les solutions solides peuvent être transportées dans les mêmes conditions que les corps purs, mais la composition des monocristaux ainsi préparés n'a jamais été examinée. Or, d'après l'analyse thermodynamique du phénomène, les cristaux ne doivent pas avoir la même composition que la solution solide dont ils sont issus. En effet, les pressions partielles des halogénures métalliques gazeux mis en jeu ne sont pas proportionnelles aux concentrations, mais sont fonction de leur enthalpie libre de formation et de celle des solutions solides.

Nous avons cherché à déterminer par voie chimique et par analyse à la microsonde de Castaing la teneur en fer et nickel des premiers germes transportés en fonction de celle de la solution solide $Fe_{1-x}\,Ni_x\,Fe_2O_4$ de

départ. En effet, ces concentrations étant différentes, il est nécessaire d'arrêter la réaction après transport d'une faible quantité de matière de façon à ne pas modifier sensiblement la composition initiale x.

Les conditions expérimentales sont représentées sur la figure 1. Le produit à transporter, constitué par la solution solide formée ou par le mélange des ferrites est situé dans la partie chaude du tube en silice préalablement lavé à l'acide fluorhydrique puis dégazé à 500°C sous 10^{-4} mm de mercure. Le traitement a pour effet d'éliminer les sites de cristallisation préférentielle que représentent les aspérités de la silice et de diminuer le nombre de germes. La pression d'acide chlorhydrique gazeux utilisé

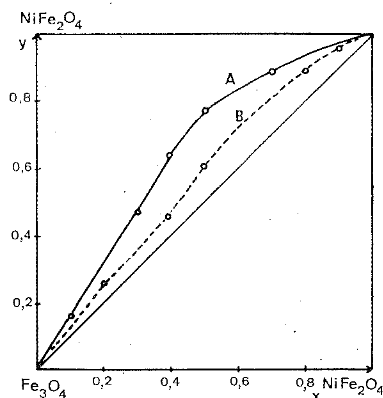
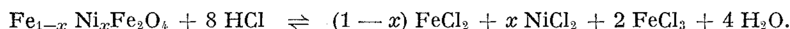


Fig. 2. — Composition des monocristaux transportés (y) en fonction de celle de la solution solide de départ (x).

comme agent transporteur est comprise entre 10 et 20 cm de mercure à température ambiante. Le phénomène de transport peut être schématisé par l'équilibre



$$Fe_{1-x}\,Ni_xFe_2O_4 + 8\,HCl \rightleftharpoons (1-x)\,FeCl_2 + x\,NiCl_2 + 2\,FeCl_3 + 4\,H_2O.$$

Sur la figure 2 se trouve porté y, la teneur en nickel des monocristaux préparés en fonction x, la teneur en nickel de la solution solide de départ. Les résultats obtenus ne dépendent ni de la pression d'acide chlorhydrique initiale, ni de la formation préalable ou non de la solution solide. Ils sont par contre fonction de la taille des cristaux obtenus.

La courbe A représente la composition des petits cristaux, de dimensions inférieures à 2 mm; la courbe B correspond aux cristaux les plus gros, de dimensions comprises entre 5 et 7 mm. Lors des expériences de transport d'une durée de 8 à 10 jours, on développe généralement des monocristaux de toutes les tailles. Leur composition n'est pas identique et se rapproche d'autant plus de celle des produits de départ qu'ils sont plus gros, la limite supérieure correspondant à la courbe B. Ce phénomène ne provient pas d'une variation de composition de la solution solide ini-

tiale par suite du transport, car la quantité de matière transportée est toujours faible. Par ailleurs les cristaux obtenus sont tous homogènes, la diffusion des ions métalliques (Fe^{++} et Ni^{++}) dans le réseau spinelle étant très rapide.

La courbe A est reproductible avec une précision en valeur relative de 2 %, correspondant à celle de la microsonde; elle représente la composition du premier germe déposé que l'on peut recueillir si la durée du transport est inférieure à 24 h. Il est également possible de transporter un monocristal déjà formé. Le cristal qui en résulte présente un enrichissement en nickel identique à celui que l'on peut prévoir d'après la courbe A. Il est donc possible de décrire le phénomène de transport à l'aide d'une analogie avec la distillation, car la température du point froid est fonction de celle du point chaud et ne peut pas être fixée *a priori*. Les essais successifs ont montré que le gradient de température doit être compris entre 80 et 100°C. Lorsqu'il est supérieur à 100°C, les cristaux ne se transportent pas à l'extrémité froide du tube en silice, mais dans une zone intermédiaire bien précise.

En résumé, l'enrichissement en nickel des cristaux transportés a été mis en évidence par la microsonde électronique; cette technique d'analyse ponctuelle permet de déterminer quantitativement la composition des germes monocristallins dont les dimensions sont de l'ordre de 0,1 mm et de vérifier leur homogénéité, la surface attaquée par le faisceau d'électrons étant de 1 $(\mu\ m)^2$.

(*) Séance du 7 février 1972.

(1) C. B. Alcock et J. H. E. Jeffes, *Inst. Mining Met. Trans.*, section C, 77, 1968, p. 195-200.

(2) F. Emmeneger, *J. Cryst. Growth*, 2, 1968, p. 33-39, et 109-111.

(3) K. Nagasawa, Y. Bando et T. Takada, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 44, 1971, p. 1577-1580

(4) R. J. Bouchard, *J. Cryst. Growth*, 2, 1968, p. 40-44.

(5) S. R. Butler et R. J. Bouchard, *J. Cryst. Growth*, 10, 1971, p. 163-169.

(6) J. H. E. Jeffes et C. B. Alcock, *Bull. Soc. franç. Céram.*, 80, 1968, p. 29-44.

(7) F. H. Wehmeier, *J. Cryst. Growth*, 6, 1970, p. 341-345.

(8) P. Kleinert, *Z. Chem.*, 4, 1964, p. 434-436; *Proc. 6 th Int. Symp. on the reactivity of Solids*, Schenectady, 1968, p. 487.

Laboratoire de Thermodynamique du Solide,
École Nationale Supérieure de Chimie de Lille,
B. P. n° 40,
59-*Villeneuve-d'Ascq,*
Nord.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude cristallochimique des sulfates doubles* $A^IB^{III}(SO_4)_2$, *n* H_2O, *avec* A^I = K, NH_4, Rb, Cs; B^{III} = In, Tl^{III} *et n* = 4 *ou* 2. *Mise en évidence de nouvelles phases dihydratées tricliniques.* Note (*) de MM. **Jean-Marie Manoli** et **Guy Pannetier**, présentée par M. Paul Laffitte.

Divers composés intermédiaires résultant de la déshydratation des aluns $A^IIn(SO_4)_2$, 12 H_2O ainsi que les sulfates doubles hydratés équivalents $A^ITl^{III}(SO_4)_2$, *n* H_2O ont été préparés. Les tétrahydrates formés avec A^I = K, NH_4, Rb et B^{III} = In, Tl^{III} sont tous isotypes, monocliniques de groupe spatial $P\,2_1/c$.

Les dihydrates obtenus avec le césium comme cation alcalin appartiennent également au système monoclinique (groupe spatial $C\,2/c$). Deux nouveaux dihydrates $RbIn(SO_4)_2$, 2 H_2O et $RbTl^{III}(SO_4)$, 2 H_2O tricliniques ont été mis en évidence.

Dans le cadre d'une étude sur la déshydratation des sels $A^IB^{III}(SO_4)_2$, 12 H_2O, nous nous sommes intéressés aux aluns formés à partir des éléments trivalents du groupe III *b* (B = Al, Ga ou In). Divers essais pour isoler ces dodécahydrates lorsque l'élément B est le thallium trivalent se sont révélés infructueux. Nous exposons ici les résultats cristallochimiques concernant les hydrates intermédiaires identifiés lorsque l'élément trivalent est l'indium ou le thallium. Des développements sur les préparations, l'analyse chimique et le comportement thermique feront l'objet d'un Mémoire ultérieur ([1]).

Composés $A^IB^{III}(SO_4)_2$, 4 H_2O *avec* A^I = K, NH_4, Rb et B^{III} = In, Tl^{III}. — L'évaporation lente à 30°C de solutions mixtes légèrement acides de sulfate d'indium et de sulfate alcalin, permet d'obtenir des cristaux transparents de $KIn(SO_4)_2$, 4 H_2O; $NH_4In(SO_4)_2$, 4 H_2O et $RbIn(SO_4)_2$, 4 H_2O. Ces sels doubles ont été signalés par plusieurs auteurs [([2]), ([3])], mais ils n'ont donné lieu à aucune étude cristallochimique. De même, nous avons repris les préparations de Fortini ([4]) et de Marshall ([5]) et isolés les sels doubles équivalents de thallium trivalent, c'est-à-dire $KTl^{III}(SO_4)_2$, 4 H_2O; $NH_4Tl^{III}(SO_4)_2$, 4 H_2O et $RbTl^{III}(SO_4)_2$, 4 H_2O. L'analyse chimique confirme la formule attribuée à ces divers composés. Les clichés obtenus à l'aide des chambres de Weissenberg et de précession prouvent que la maille de $KIn(SO_4)_2$, 4 H_2O présente une symétrie monoclinique, les conditions d'extinctions sont caractéristiques du seul groupe d'espace $P\,2_1/c$. La comparaison des intensités des réflexions de $KFe(SO_4)_2$, 4 H_2O [minéral naturel appelé goldichite ([6])] et de $KIn(SO_4)_2$, 4 H_2O indique l'étroite similitude structurale de ces deux sulfates doubles. Les diagrammes de poudres de ces différents tétrahydrates traduisent aussi l'isotypie de ces sels. Après indexation des clichés de poudres, on obtient des valeurs précises des paramètres affinés par une méthode des moindres carrés.

TABLEAU I

Paramètres cristallins des sulfates doubles $A^{I}B^{III}(SO_4)_2$, $4\,H_2O$.
Groupe d'espace $P\,2_1/c$.

	a	*b*	*c*	β
$KIn(SO_4)_2, 4\,H_2O$	10,581 (0,005)	10,641 (0,005)	9,224 (0,006)	101°93 (0,04)
$KTl^{III}(SO_4)_2, 4\,H_2O$	10,595 (0,002)	10,738 (0,002)	9,240 (0,002)	102°16 (0,02)
$NH_4In(SO_4)_2, 4\,H_2O$	10,602 (0,003)	10,797 (0,003)	9,257 (0,003)	102°24 (0,02)
$NH_4Tl^{III}(SO_4)_2, 4\,H_2O$	10,692 (0,003)	10,899 (0,003)	9,295 (0,003)	102°43 (0,02)
$RbIn(SO_4)_2, 4\,H_2O$	10,651 (0,003)	10,745 (0,003)	9,279 (0,003)	102°67 (0,02)
$RbTl^{III}(SO_4)_2, 4\,H_2O$	10,733 (0,003)	10,861 (0,003)	9,328 (0,003)	102°68 (0,02)

Nous avons fait figurer entre parenthèses l'écart type obtenu en fin d'affinement.

Composés $RbB^{III}(SO_4)_2$, $2\,H_2O$, *avec* $B^{III} = In, Tl^{III}$. — Nous avons synthétisé deux nouvelles phases dihydratées $RbIn(SO_4)_2$, $2\,H_2O$ et $RbTl^{III}(SO_4)_2$, $2\,H_2O$ par cristallisation à 40°C, à partir d'une solution acidulée des deux sulfates simples. Les figures de diffraction de Laüe et les clichés de Weissenberg n'ont signalé aucune symétrie, ces composés sont donc tricliniques (groupe d'espace $P\,1$ ou $P\,\bar{1}$). Pour le choix de la maille, nous avons tenu compte de la morphologie.

TABLEAU II

Paramètres cristallins des sulfates doubles $RbB^{III}(SO_4)_2$, $2\,H_2O$.
Groupe d'espace $P\,1$ *ou* $P\,\bar{1}$.

a	*b*	*c*	α	β	γ
		$RbIn(SO_4)_2$, $2\,H_2O$			
6,923 (0,001)	8,302 (0,001)	12,641 (0,002)	114°88 (0,02)	136°80 (0,02)	81°56 (0,02)
		$RbTl^{III}(SO_4)_2$, $2\,H_2O$			
6,982 (0,002)	8,253 (0,002)	12,644 (0,004)	113°93 (0,02)	136°69 (0,02)	81°57 (0,02)

Composés $CsB^{III}(SO_4)_2$, $2\,H_2O$, *avec* $B^{III} = In, Tl^{III}$. — Nous n'avons caractérisé aucune phase intermédiaire hydratée entre l'alun $Cs\,In(SO_4)_2$, $12\,H_2O$ et le dihydrate $CsB^{III}(SO_4)_2$, $2\,H_2O$ [déjà préparé par Locke ([7])]. Les sulfates doubles dihydratés cristallisent dans un large domaine de température et de concentration en acide. Une étude cristallographique a été menée sur un monocristal de $CsTl^{III}(SO_4)_2$, $2\,H_2O$ ([8]), ce sel appartient au système monoclinique. Deux groupes d'espace $C\,2/c$ et $C\,c$ satisfont aux conditions d'extinctions. Après recherche de la structure, le groupe centrosymétrique $C\,2/c$ a été retenu. La comparaison des diagrammes de poudres de $Cs\,In(SO_4)_2$, $2\,H_2O$ et de $CsTl^{III}(SO_4)_2$, $2\,H_2O$ met en relief leur analogie structurale. Les valeurs affinées des paramètres sont consignées dans le tableau III.

TABLEAU III

Paramètres cristallins des sulfates doubles $CsB^{III}(SO_4)_2, 2H_2O$.
Groupe d'espace C 2/*c*.

	a	*b*	*c*	β
$CsIn(SO_4)_2, 2H_2O$	9,282 (0,002)	14,458 (0,004)	7,012 (0,002)	106°88 (0,02)
$CsTl^{III}(SO_4)_2, 2H_2O$	9,304 (0,001)	14,593 (0,002)	7,075 (0,001)	106°37 (0,02)

Cette étude cristallochimique paraît révéler une corrélation entre la variété structurale des composés de départ [aluns $A^I In(SO_4)_2, 12 H_2O$ de type α ou β] et les sulfates doubles hydratés résultant de leur déshydratation. En effet, les aluns $A^I In(SO_4)_2, 12 H_2O$ de type α, c'est-à-dire avec $A^I = NH_4$, Rb donnent des tétrahydrates monocliniques isotypes [groupe spatial P $2_1/c$], le stade ultérieur de la déshydratation aboutit directement au sel anhydre ou à un dihydrate triclinique [isolé seulement avec le rubidium comme cation alcalin]. Par contre, dans le cas des aluns β avec $A^I = Cs$ il n'apparaît aucun tétrahydrate, et le dihydrate synthétisé appartient au système monoclinique [groupe spatial C 2/*c*]. La préparation des sulfates doubles intermédiaires hydratés avec l'aluminium et le gallium comme élément trivalent permettra de généraliser ou de restreindre la filiation structurale établie.

(*) Séance du 14 février 1972.

(1) G. PANNETIER et J. M. MANOLI, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.* (à paraître).
(2) C. ROESSLER, *J. Prakt. Chem.*, 7, 1873, p. 14.
(3) A. PICCINI et V. FORTINI, *Z. anorg. allgem. chem.*, 31, 1902, p. 451.
(4) V. FORTINI, *Gazz. Chim. Ital.*, 35, 1905, p. 450.
(5) H. MARSHALL, *Proc. Roy. Soc. Edin.*, 24, 1902, p. 305.
(6) E. J. GRAEBER, *8th International Congress of Crystallography*, Stony Brook, New York, 1969.
(7) J. LOCKE, *Amer. Chem. J.*, 27, 1902, p. 280.
(8) J. M. MANOLI, P. HERPIN et A. DEREIGNE, *Acta Cryst.* (à paraître, 1972).

Laboratoire de Cinétique chimique
de l'Université de Paris VI,
1, *rue Guy-de-la-Brosse,*
75-*Paris*, 5e;
E. R. A. au C. N. R. S. n° 24.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude conductimétrique du trioxyde d'antimoine fondu.* Note (*) de MM. **Nézih Zénaïdi**, **Robert Renaud** et **François-André Josien**, présentée par M. Gaston Charlot.

Dans le cadre des recherches entreprises sur l'étude conductimétrique des oxydes fondus, nous avons déterminé la variation de la conductibilité électrique du trioxyde d'antimoine en fonction, d'une part de la température, et d'autre part de la présence d'ions Sb^{5+}.

Cette étude a permis la détermination de l'énergie d'activation du trioxyde d'antimoine entre 660 et 820° et la mise en évidence d'une association dans cet oxyde fondu.

L'étude du trioxyde d'antimoine fondu est assez délicate, et, seules, quelques mesures de conductibilité [1] ont été effectuées à des températures supérieures à 820°, pour lesquelles la volatilisation de cet oxyde est très importante.

Une méthode nouvelle, à la fois simple et reproductible, nous a permis d'effectuer ces différentes mesures conductimétriques avec une précision de l'ordre de $\pm$ 0,5 %.

L'appareillage, utilisé lors d'une précédente étude sur l'hémipentoxyde de vanadium fondu [2], a été modifié afin de permettre les mesures en atmosphère d'argon rigoureusement pur et sec, cette condition ne pouvant être remplie qu'en réalisant un vide préalable de tout l'appareillage.

La cellule est constituée de deux électrodes de platine, maintenues entre elles par une soudure de silice; le corps, également en silice, a une longueur de 350 mm.

Les mesures sont effectuées sous une fréquence de 5 000 Hz et la cellule n'est introduite qu'au moment de la mesure.

Dans l'intervalle de température considéré — ici : 660 à 830° — la conductibilité de Sb_2O_3 fondu s'élève de 0,0202 à 0,0735 $\Omega^{-1}.cm^{-1}$.

Entre 660 et 820°C, la variation du logarithme de la conductibilité ($\log \sigma$) en fonction de $10^3/T$ (T, température Kelvin) est linéaire.

L'énergie d'activation de la conductibilité électrique est déduite de la formule d'Arrhénius :

$$\sigma = \sigma_0 \exp - \frac{W}{kT},$$

W, énergie d'activation; k, constante de Boltzmann; $k = 8{,}617$ eV/degré.

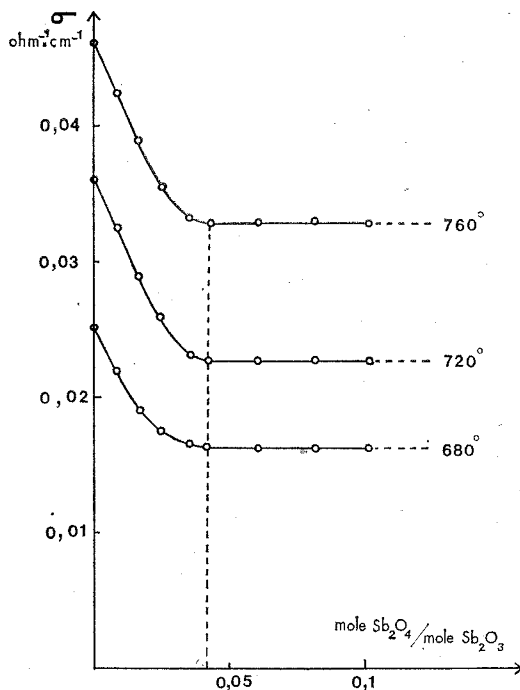
Dans cet intervalle de température : W = 0,67 eV.

A partir de ces résultats, il est possible de calculer directement la conductibilité σ de Sb_2O_3 fondu à toute température comprise entre 660 et 820°C par la formule

$$\log \sigma = 1{,}92 - 3{,}37\left(\frac{10^3}{T}\right).$$

L'étude de la variation de la conductibilité du trioxyde d'antimoine fondu en présence d'ions Sb^{5+} a été effectuée en fonction d'additions du

tétroxyde Sb_2O_4 qui se solubilise dans le trioxyde en y apportant les ions Sb^{5+} et Sb^{3+}. Cet apport d'ions Sb^{5+}, plus petits et donc plus mobiles que les ions Sb^{3+}, devrait augmenter la conductibilité du milieu; il y a, en fait, diminution de cette conductibilité aux trois températures considérées : 680, 720 et 760° (*figure*).



Cela nécessite la formation d'associations non ionisées ou de groupements ioniques peu mobiles entre les ions du solvant et du soluté. Au-delà du rapport molaire $Sb_2O_4/Sb_2O_3 = 1/25$, la conductibilité se stabilise, un équilibre se forme entre les ions présents et ceux captés pour la formation d'associations, et le bilan ionique n'est plus modifié.

Cette étude permet de classer le trioxyde d'antimoine dans l'échelle de conductibilité des oxydes fondus et met en évidence des associations entre les ions Sb^{5+} et les ions du trioxyde.

Elle est poursuivie dans diverses voies.

(*) Séance du 7 février 1972.

(1) Van Arkel, Flood et Bright, *Can. J. Chem.*, 3, 1953, p. 1009.

(2) R. Renaud, *Rev. Chim. min.*, 8, 1971, p. 663.

Laboratoire de Chimie minérale,
Université de Paris VI,
11, quai Saint-Bernard,
75-Paris, 5e.

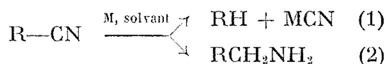
CHIMIE ORGANIQUE. — *Emploi des métaux alcalins en milieu hexaméthylphosphotriamide* (HMPT). *Décyanuration réductrice des nitriles.* Note (*) de Mlle **Thérèse Cuvigny**, MM. **Marc Larchevêque** et **Henri Normant**, Membre de l'Académie.

Les nitriles subissent une élimination réductrice du groupe CN sous l'action du potassium en milieu HMPT et conduisent aux hydrocarbures avec d'excellents rendements. La réaction ne nécessite pas de cosolvant protique si le nitrile est tertiaire.

Poursuivant les recherches sur l'utilisation des métaux alcalins dans le HMPT nous nous sommes intéressés au comportement des nitriles. Nous traiterons uniquement ici le système potassium-HMPT-nitrile.

Divers auteurs ont étudié la réduction des nitriles par les métaux alcalins au sein de divers solvants : sodium et alcool [1], sodium dans l'ammoniac liquide [2], amidure de sodium et xylène [3], lithium et amines légères [[2], [4]] et par les systèmes $ArH^{\cdot -} M^{+}$ [5].

La réduction peut porter sur le groupe cyano avec formation d'amine [réaction (2)] ou donner lieu à une élimination réductrice de ce groupe [réaction (1)] :



$$R{-}CN \xrightarrow{M,\ \text{solvant}} \begin{cases} RH + MCN & (1) \\ RCH_2NH_2 & (2) \end{cases}$$

Elle peut donc conduire à un mélange d'hydrocarbure et d'amine en proportions variables selon le nitrile et le solvant. Il est possible toutefois d'orienter ces réductions par un choix convenable des réactifs.

Ainsi les meilleurs rendements en hydrocarbure sont obtenus, avec les métaux alcalins dans l'ammoniac liquide, à partir des nitriles aliphatiques tertiaires et des nitriles aromatiques. Avec les nitriles primaires et secondaires les ruptures sont difficiles et les rendements en hydrocarbures (accompagnés d'amines ou de produits de réarrangement) sont souvent faibles.

1. Nitriles aliphatiques. — Ils ne nous ont jamais donné d'amine, nous isolons l'hydrocarbure à l'état pur [réaction (1)]. Quelques essais sont résumés dans le tableau I.

Ces essais ont été effectués en agitant à température ambiante un mélange de 0,2 at-g de potassium, 0,1 mol de nitrile dans 25 cm^3 de HMPT et d'éther. La présence d'un cosolvant protique (alcool) n'est indispensable que si le nitrile présente un hydrogène en α de la fonction CN.

Nature du nitrile. — Que le nitrile soit primaire, secondaire ou tertiaire les rendements en hydrocarbure sont comparables, ce qui diffère sensiblement des réductions effectuées dans l'ammoniac liquide.

TABLEAU I

Nº essai	Nitrile	Alcool	Carbure	Rdt % en produit isolé
1...	$C_7H_{15}CN$	tert-BuOH	Heptane	80
2...	»	MeOH	»	42 (*)
3...	$C_{10}H_{21}CN$	tert-BuOH	Décane	91
4...	$CH_3(CH_2)_{16}CN$	»	Heptadécane	80
5...	$(CH_3)(C_6H_{13})CH—CN$	»	Octane	73
6...	$(C_6H_{13})(CH_2=CHCH_2)CH—CN$	»	Décène-1 Décane	32 32
7...	$(CH_3)_2—C(C_7H_{15})—CN$	»	Méthyl-2 nonane	89
8...	$O(CH_2CH_2)_2N(CH_2)_3CN$	»	$O(CH_2CH_2)_2NCH_2CH_2CH_3$	76
9...	$(CH_3)_2CH—CH_2—CH_2—C(CH_3)_2—CN$	O	Diméthyl-2.5 hexane	76

(*) Dans ce cas on isole également 13 % d'octylamine et on récupère 20 % de nitrile

Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus récemment en traitant les nitriles par le sodium divisé en présence de Fe $(acac)_3$ en milieu benzénique [6].

Si le nitrile est éthylénique la double liaison est partiellement réduite et on isole un mélange d'hydrocarbure saturé et d'oléfine.

La présence d'une fonction amine ne modifie pas le cours de la réaction.

Si le nitrile est tertiaire on peut opérer sans cosolvant protique et les rendements en hydrocarbure sont tout aussi satisfaisants. Le dosage de l'ion CN^-, après hydrolyse correspond à la stœchiométrie de la réaction (1) (80 % de CN^- contre 85 % d'hydrocarbure isolé).

2. NITRILES À SUBSTITUANT PHÉNYLE. — Le tableau II résume quelques essais.

Les nitriles du type benzylique sont susceptibles d'engendrer des carbanions en α. Le taux de réduction en hydrocarbures est d'autant plus élevé qu'ils sont plus substitués; (essais 1 et 2). $PhCH_2CN$ n'a fourni que des traces de toluène.

On observe dans certains cas une réduction partielle du noyau.

Si le groupe phényle est plus éloigné (essais 3 et 4) les rendements sont comparables à ceux obtenus en série aliphatique.

Les nitriles aromatiques Ar-CN n'ont pas donné, jusqu'à présent, des résultats aussi simples; on récupère en grande partie le nitrile accompagné d'un peu d'amine (5 à 10 %), le résidu étant formé de goudrons indistillables.

L'étude du mécanisme de l'élimination réductrice du groupe CN, dans nos conditions expérimentales, est en cours.

TABLEAU II

N° essai	Nitrile	Alcool	Carbure	Rdt % en produit isolé
1.......	$Ph(C_4H_9)CH—CN$	tert-BuOH	Amylbenzène	34
			$C_6H_{11}—C_5H_{11}$ (cyclohexène)	26
2.......	$Ph—C(C_4H_9)_2—CN$	»	$Ph—CH(C_4H_9)_2$	56
			$C_6H_{11}—CH(C_4H_9)_2$ (cyclohexène)	16
3.......	$Ph—CH_2—C(CH_3)_2—CN$	»	$PhCH_2CH(CH_3)_2$	85
4.......	»	O	$PhCH_2CH(CH_3)_2$	80

Il est certain que le solvant HMPT y joue un rôle de donneur d'hydrogène comme cela a déjà été signalé dans d'autres cas [7]. Ainsi il a été possible d'isoler l'hydrocarbure sans protonation préalable : le triméthyl-2.2.5 hexane nitrile a conduit au diméthyl-2.5 hexane (Rdt 60 %) par distillation directe du mélange brut réactionnel.

Un double mécanisme, radicalaire et ionique, est envisagé pour rendre compte des divers résultats déjà obtenus.

(*) Séance du 7 février 1972.

(1) L. A. Walter et S. M. Mc Elvain, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 1614.

(2) P. G. Arapakos, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 6794; P. G. Arapakos, M. K. Scott et F. E. Huber Jr, *Ibid.*, 91, 1969, p. 2059.

(3) C. R. Hauser et W. R. Brasen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 82 ; M. Jackman, C. Boben, F. C. Nachod, B. F. Tullar et S. Archer, *Ibid.*, 71, 1949, p. 2301.

(4) R. A. Benkeser, C. Arnold Jr, R. F. Lambert et O. H. Thomas, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 6042.

(5) C. Fabre et Z. Welvart, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 3801; Mazaleyrat et Z. Welvart, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 800.

(6) E. E. Van Tamelen, H. Rudler et C. Bjorklund, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 7113.

(7) P. Angibeaud, M. Larchevêque, H. Normant et B. Tchoubar, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 595; H. Normant, T. Cuvigny et G. J. Martin, *Ibid.*, 1969, p. 1605.

Université de Paris VI,
Laboratoire de Synthèse organique,
E. R. A. n° 31,
Tour 44-45,
11, *quai Saint-Bernard,*
75-Paris, 5e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la substitution d'un groupement cyano des nitriles tertiaires par action du lithium-anthracène.* Note (*) de

MM. **Jean-Paul Mazaleyrat** et **Zoltan Welvart**, présentée par M. Henri Normant.

Dans la réaction entre l'anthracène-lithium et le pivalonitrile la formation du *t*-butyl-9 dihydro-9.10 anthracène a été mise en évidence. Compte tenu du mécanisme radicalaire connu de l'alcoylation de l'anthracène-lithium, ce résultat montre que, dans des réactions radicalaires, l'ion cyanure peut être un groupement partant.

Il a été montré que les combinaisons métaux alcalins-anthracène étaient susceptibles de substituer l'halogène des halogénures d'alcoyle ([1]), ainsi que le groupement CN des α-aminonitriles ([2]). Dans le mécanisme invoqué [([1]), ([2])], la coupure de la liaison C—X intervient après le transfert d'un électron de l'anthracène lithium sur la molécule RX (schéma *a*).

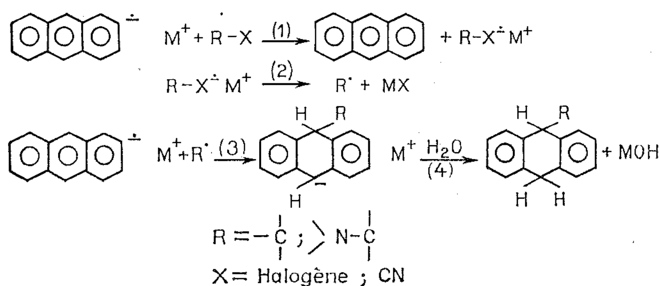
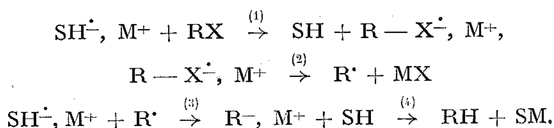


Schéma *a*

Il est connu aussi que les halogénures d'alcoyle et les α-aminonitriles subissent très facilement la coupure hydrogénolytique par action des métaux alcalins dans un solvant approprié (par exemple : SH = NH_3, THF, etc). et on peut penser que le mécanisme de coupure de la liaison C—X est similaire ([2]) (schéma *b*).



$$SH^{\dot{-}}, M^+ + RX \xrightarrow{(1)} SH + R - X^{\dot{-}}, M^+,$$

$$R - X^{\dot{-}}, M^+ \xrightarrow{(2)} R^{\cdot} + MX$$

$$SH^{\dot{-}}, M^+ + R^{\cdot} \xrightarrow{(3)} R^-, M^+ + SH \xrightarrow{(4)} RH + SM.$$

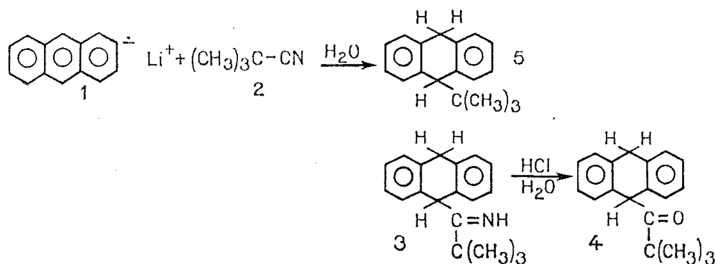
Schéma *b*

Par conséquent, lorsqu'un groupement peut être éliminé par coupure hydrogénolytique au moyen des métaux alcalins, il y a lieu de supposer

qu'il puisse également être substitué par une combinaison métal-alcalin-hydrocarbure aromatique appropriée.

Or divers résultats de la littérature chimique montrent que la coupure d'une liaison carbone-carbone par les métaux peut avoir lieu non seulement avec les α-aminonitriles [(2), (3)] mais avec d'autres composés (4) et notamment avec des nitriles à structure très variée [(5) à (8)]. Pour cette raison il a été tentant de vérifier si la fonction CN d'un nitrile ordinaire pouvait être également substituée par une combinaison métal-alcalin-hydrocarbure aromatique.

Afin de pouvoir mettre en évidence cette substitution, nous avons examiné la réaction entre l'anthracène-lithium **1** et le pivalonitrile **2**. Nous avons choisi ces réactifs, d'une part parce que l'anthracène-lithium, contrairement au naphtalène-lithium, possède une très forte affinité électronique (9), et préfère capter le radical R˙ (schéma *a*, étape 3) plutôt que de lui céder un électron, conduisant ainsi préférentiellement à un dérivé alcoylé du dihydroanthracène (1) et, d'autre part, parce que le pivalonitrile n'est pas énolisable, ce qui évite les réactions acide-base bien connues pour ces combinaisons [(10), (11), (12)]. La réaction est très lente car après 20 h d'agitation de ces deux réactifs en proportion stœchiométrique (2 moles d'anthracène-lithium **1** pour 1 mole de pivalonitrile **2**) en solution éthérée, 25 % seulement du pivalonitrile a réagi. On obtient, après hydrolyse acide prolongée, deux produits majeurs : la cétone **4** avec un rendement de 43 %, et le *t*-butyl-9 dihydro-9.10 anthracène **5** avec un rendement de 22 %, et également deux autres produits très minoritaires que nous n'avons pas identifiés. Les rendements sont calculés par rapport au pivalonitrile qui a effectivement réagi.



La cétone **4** (F 132°, éther de pétrole) a été identifiée par son spectre infrarouge ($\nu_{CO} = 1700\ cm^{-1}$), RMN et l'analyse élémentaire. De même, l'hydrocarbure **5** dont le point de fusion (F 123°, éthanol) ainsi que le spectre RMN sont identiques à ceux décrits dans la littérature [(1), (13)].

La formation de l'imine **3** n'est pas inattendue car il est connu que l'anthracène-lithium peut réagir comme un réactif organométallique nucléophile [(14), (15)].

Quant à la formation du composé **5**, elle est en accord avec l'analogie supposée entre la coupure d'une liaison C—CN par les métaux alcalins d'une part, et par les combinaisons métaux alcalins-hydrocarbures aromatiques, d'autre part. Ce résultat indique, en outre, que le radical *t*-butyle est suffisamment stable pour que la rupture C—CN se produise dans le cas du pivalonitrile.

(*) Séance du 31 janvier 1972.

(1) R. Gerdil et E. A. C. Lucken, *Helv. Chim. Acta*, 44, 1961, p. 1966. En fait, il s'agit dans ces réactions, d'une substitution accompagnée d'une réduction.

(2) C. Fabre, *Thèse d'État*, Enregistrement au C. N. R. S. n° AO 5908, 1971.

(3) H. Thies, H. Schonenberger et P. Qasba, *Archiv der Pharmazie*, 302, 1969 p. 610 et 897.

(4) J. J. Eisch, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 707.

(5) L. A. Walter et S. M. Mc Elvain, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 1614.

(6) H. Smith, *Organic Reactions in Liquid Ammonia*, G. Hander, H. Spandau et C. C. Addison, Editors, Interscience Publishers, New York, N. Y., 1, Part 2, 1964, p. 157.

(7) P. G. Arapakos, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 6794.

(8) T. Cuvigny et M. Larchevêque, Communication personnelle.

(9) M. Szwarc, *Chemistry of radical ions*, dans *Progress in Physical Organic Chemistry*, A. Streitwieser et R. W. Taft, Editors, Interscience Publishers, 6, 1969, p. 323.

(10) H. Normant et B. Angelo, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 354; 1961, p. 1988.

(11) N. Horner et G. Gusten, *Ann. Chem.*, 652, 1962, p. 99.

(12) C. Fabre et Z. Welvart, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2620.

(13) A. W. Brinkmann, M. Gordon, R. G. Harvey, P. W. Rabideau, J. B. Stothers et A. L. Ternay Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 5912.

(14) P. Walker, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 2994.

(15) C. Fabre, J. P. Mazaleyrat, A. Tchapla et Z. Welvart, Résultats non publiés.

Groupe de Recherche n° 12
C. N. R. S.,
2, rue Henri Dunant,
94-Thiais, Val-de-Marne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction du triisobutylaluminium sur des époxydes.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Namy** et **David Abenhaïm**, présentée par M. Henri Normant.

Le triisobutylaluminium, selon l'époxyde utilisé, est susceptible ou non de conduire à un alcool d'addition. Dans tous les cas, il y a formation d'un alccool de réduction.

Divers travaux montrent que les triméthyl et triéthylaluminiums sont susceptibles de réagir sur les époxydes [(1) à (4)]. Leur réaction est d'autant plus intéressante qu'ils conduisent à des alcools résultant de l'attaque de l'organométallique sur le carbone le plus encombré des époxydes, alors que les dialcoylmagnésiums conduisent à l'attaque inverse.

Tableau I

Époxydes	Produits obtenus	
C_6H_5—CH—CH_2 (*) (pont O entre CH et CH_2)	C_6H_5—CH(R)—CH_2OH (65 %)	+ C_6H_5—CH_2—CH_2OH (24 %)
C_6H_5—CH_2—CH—CH_2 (**) (pont O entre CH et CH_2)	C_6H_5—CH_2—CH(R)—CH_2OH (29 %)	+ C_6H_5—$(CH_2)_2CH_2OH$ (15 %)
		+ $C_6H_5CH_2$—CH(OH)—CH_3 (4 %)

(*) $[R_3Al] = 0,25$ M; (**) $[R_3Al] = 1$ M.

R : isobutyle; solvant : hexane; rapport $\frac{\text{organométallique}}{\text{époxyde}} = 2$; t : 35°C; temps : 4 h.

Dans sa réaction avec l'oxyde de styrène, le triéthylaluminium dans l'hexane conduit à 95 % d'alcool d'addition et à 5 % d'alcool de réduction [$t = 35°C$; temps : 4 h; $[R_3Al] = 0,25$ M].

Il nous a paru intéressant, afin de compléter ces études, d'étudier la réaction du triisobutylaluminium sur les époxydes. Cet organométallique, réducteur des cétones (5) et des nitriles (6) est beaucoup moins associé que les triméthyl- et triéthyl-aluminiums, qui sont essentiellement dimères dans un *hydrocarbure saturé.* Dans sa réaction sur l'oxyde de styrène et le phényl-1 époxy-2,3 propane, il conduit aux résultats suivants :

Remarquons que le triisobutylaluminium, opposé à l'oxyde de styrène, conduit à plus d'alcool de réduction que le triéthylaluminium.

Remarquons également que le triisobutylaluminium semble beaucoup moins réactif que le triméthylaluminium. En effet, ce dernier s'additionne quantitativement au bout de quelques minutes sur le phényl-1 époxy-2,3 propane. Dans les mêmes conditions, la réaction n'est pas

TABLEAU II

Epoxyde	Produits obtenus
H H O	H OH 10 % — Temps : 4 h
CH_3 H O	CH_3 OH 3 % ; CH_3 —OH 5 % ; CH_3 CH_2OH 15 % ; CH_2 OH 7 % ; OH CH_3 3 % — Temps : 4 h
CH CH_3 O	CH_3 CH_3 OH H 4 % ; CH_3 H OH CH_3 4,5 % + Produits d'isomérisation — Temps : 24 h

R_3Al = 1 M Rapport $\frac{\text{organométallique}}{\text{époxyde}} = 2$

Solvant = hexane t °C = 35

complète au bout de 4 h avec le triisobutylaluminium. Le triisobutylaluminium a été également amené à réagir vis-à-vis d'oxydes de cyclohexène substitués ou non.

CONCLUSION. — 1° Dans le tableau I, il est à noter qu'à côté du produit d'addition, il se forme un alcool pouvant provenir, soit de la réduction de l'époxyde, soit de la réduction d'un aldéhyde issu de l'isomérisation de ce même époxyde.

2° Dans le tableau II, la réaction du triisobutylaluminium vis-à-vis de l'oxyde de diméthyl-1,2 cyclohexène permet cependant de lever

l'ambiguïté précédente. En effet, quoique les diméthyl-1,2 cyclohexanol-1 soient formés en quantité faible, leur présence indique que le triisobutylaluminium est susceptible de réduire les époxydes.

3° Avec le triisobutylaluminium, on peut parfois isoler d'autres produits de réaction. Ainsi, dans le cas de l'oxyde de méthyl-1 cyclohexène, à côté des produits d'isomérisation et de réduction de l'époxyde, il se forme des alcools de type allylique qui résultent de l'arrachement d'un hydrogène en α du cycle époxydique.

Après avoir étudié l'addition d'organoaluminiques sur les époxydes, nos études se poursuivent pour contribuer à l'étude du mécanisme de la réduction des époxydes par les organoaluminiques.

(*) Séance du 31 janvier 1972.

(1) J. L. Namy, E. Henry-Basch et P. Fréon, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 2249.
(2) A. J. Lundeen et A. C. Oellschlager, *J. Organometal. Chem.*, 25, 1970, p. 337.
(3) J. L. Namy, D. Abenhaim et G. Boireau, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2943.
(4) J. L. Namy, G. Boireau et D. Abenhaim, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 3191.
(5) E. G. Ashby et S. H. Yu, *J. Org. Chem.*, 4, 1970, p. 1034.
(6) L. Lardicci et G. P. Giacometti, *J. Organometal. Chem.*, 33, 1971, p. 293.

Laboratoire
de Chimie organométallique,
Bât. 411,
Université Paris-Sud,
91-*Orsay, Essonne.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude cinétique de substitutions nucléophiles et racémisation en série du benchrotrène.* Note (*) de MM. **Laurent Tchissambou**, **Gérard Jaouen** et **René Dabard**, présentée par M. Henri Normant.

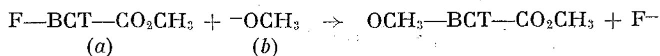
L'étude cinétique de la substitution du fluor par l'ion méthoxylate dans diverses molécules fluorées du benchrotrène a été réalisée par dosage potentiométrique des ions fluorés : elle montre qu'il s'agit d'une réaction de substitution SN_2. Les possibilités de racémisation au cours de ces réactions ont été étudiées.

L'étude des substitutions nucléophiles des dérivés benchrotréniques révèle une contradiction apparente entre deux résultats de la littérature. D'une part Brown et Raju ([1]) estiment que la substitution du fluor par $—OCH_3$, dans le fluorobenchrotrène, s'effectue selon un mécanisme SN_2. D'autre part, nous avons observé ([2]) pour une réaction semblable, effectuée sur le fluoro-2 benchrotrénoate de méthyle optiquement actif, une racémisation de l'ordre de 50 %. Afin de concilier ces données, apparemment peu compatibles, il était dès lors nécessaire de cerner plus en détail le mécanisme de cette réaction. Nous consignons dans cette Note nos premiers résultats cinétiques, auxquels est jointe la description de diverses tentatives de racémisation de produits chiraux.

Méthode et technique de dosage. — Le choix des composés *o*, *m* et *p* fluorobenchrotrénoates de méthyle, a été guidé à la fois par leur facilité d'accès [([2]), ([3])] et par le souci de prolonger les premiers résultats connus [([1]), ([2]), ([3])]. La marche de la réaction a été suivie à l'aide d'une technique potentiométrique utilisant une électrode, mise au point par Fraut et Ross ([4]), qui permet de mesurer l'activité des ions F^- en solution.

Des essais préliminaires ont montré qu'en opérant sous atmosphère inerte, en milieu anhydre, à l'abri de la lumière et à des concentrations de 10^{-2} M/l ou $0,5.10^{-2}$ M/l ainsi qu'en limitant les taux de transformation à 75 %, on évite à la fois la saponification parasite de la fonction ester par l'ion méthoxy et la formation éventuelle d'ions gênants tels que CrF_6^{3-}. Les mesures ont été effectuées en milieu tamponné (acétate de potassium 4M, pH 5,5) à 25°C ± 0,1 en utilisant comme « vecteur » de la marche de la réaction NaF.

Résultats. — Les principaux résultats figurent dans le tableau I. Les valeurs des constantes du second ordre k_2 sont très cohérentes et l'écart moyen inférieur à 5 %. Ce résultat est compatible avec un mécanisme SN_2. La méthode d'isolement d'Ostwald et celle des temps de réaction partielle confirment une cinétique d'ordre 2.



$$\text{F—BCT—}CO_2CH_3 + {}^{-}OCH_3 \rightarrow OCH_3\text{—BCT—}CO_2CH_3 + F^{-}$$
$$(a) \qquad\qquad (b)$$

TABLEAU I

T°C	(a) (M/l)	(b) (M/l)	k_2 m(mole^{-1}.s^{-1})	Substrat
0,6	5.10^{-3}	$8,98.10^{-3}$	$2,51.10^{-2}$	BCT(F (2))(CO_2CH_3 (1))
5,5	10^{-2}	10^{-2}	$5,63.10^{-2}$	
10,4	10^{-2}	10^{-2}	$7,37.10^{-2}$	
20,2	10^{-2}	10^{-2}	$1,75.10^{-1}$	
12,3	8.10^{-3}	8.10^{-3}	$9,68.10^{-3}$	BCT(F (3))(CO_2CH_3 (1))
20,2	10^{-2}	10^{-2}	$2,19.10^{-2}$	
25,1	10^{-2}	10^{-2}	$3,43.10^{-2}$	
30,2	10^{-2}	10^{-2}	$5,12.10^{-2}$	
0,6	5.10^{-3}	10^{-2}	$1,58.10^{-2}$	BCT(F (4))(CO_2CH_3 (1))
15	5.10^{-3}	5.10^{-3}	$6,43.10^{-2}$	
20,3	5.10^{-3}	5.10^{-3}	$9,68.10^{-2}$	
25,1	5.10^{-3}	5.10^{-3}	$1,78.10^{-1}$	

Les grandeurs thermodynamiques calculées à partir des valeurs précédentes et des données de la littérature [1] sont regroupées dans le tableau II.

A l'examen de ce tableau et en considérant que le groupe $Cr(CO)_3$ est globalement moins attracteur qu'un substituant *p*-NO_2 greffé sur le cycle [5], on ne peut exclure d'emblée au cours de la réaction, une participation du métal; celle-ci intervenant, soit par effet stéréoélectronique, soit par diminution de l'effet de retour (+ R). Il apparaît en outre que dans le cas des esters *m* et *p*-fluorés, l'enthalpie d'activation dirige la réaction, contrairement à celui de l'ester *o*-fluoré où l'entropie d'activation est alors le facteur prépondérant.

RACÉMISATION. — Un processus bimoléculaire étant retenu, il convenait de préciser si la racémisation observée dans le cas de l'*o*-fluorobenchrotrénoate de méthyle [2] ne provenait pas de nos conditions opératoires plutôt que du mécanisme même de la substitution. Une étude en ce sens a été réalisée. Divers essais de substitution effectués dans une solution méthanolique de CH_3ONa à 62°, 25° et 5°C ou même en suspension dans l'hexane à 25°C, donne des taux de racémisation fluctuant entre 48 et 56 %. De plus, en chauffant l'ester méthoxylé optiquement actif dans le méthanol pendant plusieurs heures, on ne note pas de racémisation. Le résultat est identique en présence d'ester non complexé que l'on opère sous irradiation ultraviolette ou que l'on chauffe le mélange dans l'éther dibutylique et l'heptane à 130°C. L'addition d'$AlCl_3$ ou d'éthérate de BF_3 a pour effet principal de détruire la liaison métal-cycle à ces températures. Une étude récente de Falk et coll. [6] confirme ces conclusions.

TABLEAU II

Substrat	E (cal/mole)	$\Delta H^{\neq}$ (cal/mole)	$\Delta S^{\neq}$ (u. e.)	$\Delta G^{\neq}$ (cal/mole)
BCT — F	17 700	17 200	—5,1	18 550
Φ⟨F (4), NO_2 (1)	19 300	18 800	—3,8	21 100
BCT⟨F (2), CO_2CH_3 (1)	14 100	13 600	—6,5	15 300
BCT⟨F (3), CO_2CH_3 (1)	15 700	15 200	—5,4	16 600
BCT⟨F (4), CO_2CH_3 (1)	14 700	14 200	—5,6	15 700

Un seul essai de racémisation a été couronné de succès. En effet, en chauffant l'ester optiquement actif en présence du dérivé benzénique correspondant dans le diglyme à 160°C, on récupère 40 % de complexe racémisé à 13 %. Ce résultat n'est pourtant pas probant, car à cette température, on remarque une décomposition partielle du complexe, suivie de la formation de $Cr(CO)_6$. Une partie de celui-ci se sublime mais on ne peut éviter une recombinaison du reste avec l'ester benzénique en solution.

Ces différents essais montrent que la racémisation très difficile sur le produit final ne peut intervenir qu'au cours de la réaction.

DISCUSSION. — A ce stade, plusieurs tentatives d'explication peuvent être avancées. Dans la première, la racémisation serait la conséquence d'une réaction d'échange d'une groupe $Cr(CO)_3$ entre deux molécules benchrotréniques. Cet échange interviendrait après la formation du complexe du type Wheeland postulé par Brown [1] et serait facilité par l'affaiblissement des liaisons coordinat-chrome.

Un basculage intramoléculaire de $Cr(CO)_3$ aurait d'ailleurs les mêmes conséquences stéréochimiques. Mais dans ces deux hypothèses, il conviendrait de rendre compte de la discrimination entre les complexes ortho et méta-disubstitués car pour ceux-ci la racémisation est inexistante [2].

D'autres explications tenant compte de ce dernier fait peuvent être avancées. Elles font intervenir pour les dérivées ortho, soit un réarrangement d'une structure Wheeland intermédiaire, soit une attaque partielle sur l'autre sommet ortho, par suite de la formation d'un complexe intermédiaire rigide. Dans les deux cas, le retour à la structure plane benchrotrénique

pouvant se faire par un transfert d'hydrure avec la participation du métal. Un tel transfert a été observé dans le cas d'un glissement sigmatropique 1-5 du cycloheptatriène chrome tricarbonyle substitué en 7 ([7]).

Nous essaierons de confirmer ou d'infirmer ces spéculations dans un travail ultérieur.

(*) Séance du 31 janvier 1972.

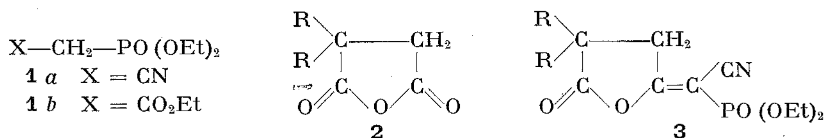
([1]) D. A. Brown et J. R. Raju, *J. Chem. Soc.*, (A), 1966, p. 40.
([2]) G. Jaouen et R. Dabard, *J. Organometal. Chem.*, 21, 1970, p. 43.
([3]) G. Jaouen, L. Tchissambou et R. Dabard, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 654.
([4]) M. S. Frant et J. W. Ross Jr, *Science*, 154, 1966, p. 1553.
([5]) B. Nicholls et M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 551.
([6]) H. Falk, H. Lehner, J. Paul et U. Wagner, *J. Organometal. Chem.*, 28, 1971, p. 115.
([7]) M. I. Foreman, G. R. Knox, P. L. Pauson, K. H. Todd et W. E. Watts, *Chem. Comm.*, 1970, p. 843.

Laboratoire de Chimie organique E,
Université de Rennes,
avenue du Général-Leclerc,
35-Rennes-Beaulieu,
Ille-et-Vilaine.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions des anions cyanométhylènephosphonate et éthoxyméthylène phosphonate de diéthyle avec les anhydrides cycliques : préparation de phosphonates α-éthyléniques.* Note (*) de MM. **Claude Gadreau** et **André Foucaud**, présentée par M. Henri Normant.

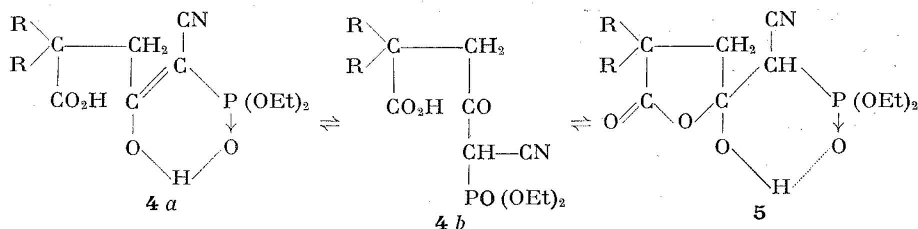
Les anions cyanométhylénephosphonate et éthoxycarbonylméthylène phosphonate de diéthyle sont acylés par les anhydrides succiniques substitués. Les phosphonates obtenus sont, soit sous la forme énol, soit sous la forme hydroxylactone, selon le solvant et la nature des substituants.

Les phosphoranes sont généralement acylés par les anhydrides ([1]). Toutefois, l'anhydride phtalique conduit, par réaction de Wittig, à une lactone ([2]). De la même façon, les N-méthylsuccinimide et phtalimide donnent un lactame ([3]). La réaction de Horner, à partir du cyanométhylphosphonate de diéthyle **1** *a* et des succinimides substitués, a aussi permis d'obtenir les cyanométhylène-2 pyrrolidinones-5 substituées ([4]). Nous décrivons ici la réaction des phosphonates **1** *a* et **1** *b* avec les anhydrides succiniques substitués **2**.



Traité par le phosphonate **1** *a*, en présence de NaH dans le diméthoxyéthane, pendant 3 h à 60°, l'anhydride (**2**, R = Φ) conduit à un acide cristallisé **4** qui est déshydraté par le chlorure d'acétyle en lactone **3**, F 78-79°; spectre infrarouge (nujol) 2 205 cm^{-1} ($\nu_{C\equiv N}$), 1832 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$) et 1628 cm^{-1} ($\nu_{C=C}$). Spectre de RMN ($CDCl_3$), $\delta CH_2\underline{CH_3}$ = 1,33 (triplet, 3 H), $\delta \underline{CH_2}CH_3$ = 4,20 (multiplet, 4 H), $\delta \underline{CH_2}$ (cycle) = 4,00 (2 H). Il apparaît un couplage allylique entre les protons de ce groupe CH_2 et l'atome de phosphore (J_{PH} = 3 Hz), ce qui confirme la structure **3**. Le carbonyle le moins encombré est donc seul attaqué par l'anion du phosphonate **1** *a* et l'anion phosphate de diéthyle n'est pas éliminé, ce qui n'était pas le cas dans la réaction observée avec les succinimides ([3]).

L'acide **4**, F 200°, Rdt 60 %, peut participer à des équilibres tautomères entre la structure énol **4** *a*, la structure γ cétonique **4** *b* et l'hydroxylactone **5**.



A l'état cristallisé, l'énol **4** *a* apparaît seul dans le spectre infrarouge (*voir* tableau). Le groupe OH de l'énol est probablement associé avec le phosphoryle, car sa fréquence est basse (2 450 cm^{-1}). A côté de l'énol, la forme hydroxylactone **5**, caractérisée par une fréquence $\nu_{C=0}$ élevée, apparaît en très faible quantité dans $CHCl_3$ et en quantité plus importante dans CCl_4. Elle est inexistante dans le dioxanne, solvant basique, qui stabilise le groupement carboxylique.

TABLEAU

Spectres infrarouges (cm^{-1}) *des acides* **4** *et lactones* **5**

		R = Φ				R = Φ — CH_2			
	Solvants....	(Solide)	$CHCl_3$	CCl_4	Dioxanne	(Solide)	$CHCl_3$	CCl_4	Dioxanne
4 *a*	$\nu_{C=C}$....	1564	1580	–	1580	1578	1570	–	1580
	$\nu_{C=O}$....	1645	1724	1744*	1730	1688	1724	1740**	1728
	$\nu_{C\equiv N}$....	2205	2208	2200	2206	2200	2208	2200	2207
5	$\nu_{C=O}$....	–	1784	1780	–	–	1775	1770	–
	ν_{OH}.....	2450	–	–	–	2600	–	–	–
	»	2900	–	2900	–	2900	–	3000	–
	ν_{OH} libre.	–	–	3520	–	–	–	3520	–

(*) $\nu_{C=O}$ (associé par liaison H intermoléculaire) : 1696 cm^{-1}.
(**) $\nu_{C=O}$ (associé par liaison H intermoléculaire) : 1690 cm^{-1}.

Les mêmes résultats sont obtenus lorsque R = $C_6H_5-CH_2$. Le spectre de RMN de (**4**, R = $C_6H_5-CH_2$), dans $CDCl_3$, confirme la présence exclusive de l'énol **4** *a* :

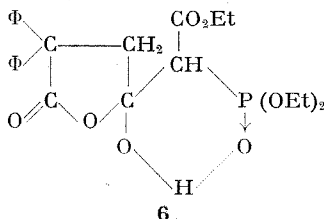
$\delta P(OCH_2C\underline{H}_3)_2$ = 1,35 (triplet, 6 H); $\delta P(OC\underline{H}_2CH_3)_2$ = 4,13 (multiplet, 4 H).

$\delta\Phi-C\underline{H}_2$ = 3,18 (quadruplet, 4 H); $\delta C\underline{H}_2$ (cycle) = 2,88 (singulet, large 2 H).

La forme **4** *b* n'est pas mise en évidence.

Le phosphonate **1** *b*, en présence de NaH dans le diméthoxyéthane, se condense avec l'anhydride (**1**, R = Φ) et conduit à un produit cristallisé, F 135°, Rdt 65 %, qui est, contrairement aux cas précédents,

uniquement sous la forme hydroxylactonique **6** à l'état cristallisé, d'après le spectre infrarouge (nujol) [1728 cm^{-1}) ($\nu_{C=O}$ ester), 1776 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$ lactone), 3160 cm^{-1} (ν_{OH} chélaté)]; la fréquence relativement élevée



du carbonyle de l'ester montre que celui-ci n'est pas engagé dans une chélation; cette même structure apparaît encore seule dans les solutions dans CCl_4 : 1742 et 1782 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$) et 3 240 cm^{-1} (ν_{OH}) et dans les solutions dans le dioxanne : 1735 et 1775 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$).

Spectre de RMN ($CDCl_3$) : $\delta CH_2-C\underline{H}_3 = 1,22$ et 1,29 (9 H), $\delta C\underline{H}_2CH_3 = 4,15$ (multiplet, 6 H), $\delta C\underline{H}_2$ (cycle) = 3,39 (2 H), $\delta C\underline{H} = 3,39$ (1 H, doublet, $J_{PH} = 22,5$ Hz).

En conclusion, les anhydrides succiniques acylent aisément les anions qui dérivent des phosphonates **1** *a* et **1** *b*.

(*) Séance du 14 février 1972.

(1) P. A. Chopard, R. J. G. Searle et F. H. Devith, *J. org. Chem.*, 30, 1965, p. 1015.
(2) P. A. Chopard, R. F. Hudson et R. J. G. Searle, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 2357.
(3) W. Flitsch et H. Peters, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 1161.
(4) C. Gadreau et A. Foucaud, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1430.

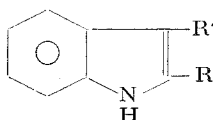
Groupe de Recherches
de Physicochimie structurale,
Université de Rennes,
B. P. nº 25 A,
35-*Rennes,*
Ille-et-Vilaine.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Complexes de transfert de charge des dérivés de l'indole substitués en -2 ou -3 avec les accepteurs nitroaromatiques : étude en RMN.* Note (*) de MM. **Bernard Sabourault** et **Jacques Bourdais**, présentée par M. Henri Normant.

Par la méthode de RMN, les auteurs étudient la formation de complexes moléculaires, dans $CDCl_3$, entre l'indole ou ses dérivés substitués en -2 ou -3 par CH_3, C_2H_5, iso-C_3H_7, tert.-C_4H_9, OCH_3, SCH_3, $COOC_2H_5$, et les dinitro-1,3, trinitro-1, 3, 5 benzènes ou leurs dérivés substitués par CH_3, OCH_3, CN, $COOCH_3$.

Seuls les complexes de transfert de charge de l'indole et de quelques-uns de ses dérivés méthylés ou méthoxylés ayant été étudiés précédemment [(1), (2)], nous décrivons, à présent, la formation de tels complexes entre des dérivés d'indole portant des substituants très variés en -2 ou -3, **1** *a* à **1** *m* (tableau I), et plusieurs accepteurs nitroaromatiques, **2** à **9** (tableau II).

Tableau I



	R	R'		R	R'
1 *a*.......	H	H	**1** *h*........	C $(CH_3)_3$	H
1 *b*.......	CH_3	H	**1** *i*........	H	C $(CH_3)_3$
1 *c*.......	H	CH_3	**1** *j*........	SCH_3	H
1 *d*.......	C_2H_5	H	**1** *k*........	H	SCH_3
1 *e*.......	H	C_2H_5	**1** *l*........	H	OCH_3
1 *f*.......	CH $(CH_3)_2$	H	**1** *m*.......	$COOC_2H_5$	H
1 *g*.......	H	CH $(CH_3)_2$			

Bien que l'existence d'un transfert de charge entre les donneurs et les accepteurs précédents se manifeste par la coloration rouge de leurs solutions mixtes, l'absence de bande de transfert présentant un maximum d'absorption, dans l'ultraviolet ou le visible, n'a pas permis d'étudier ce phénomène. Par la méthode de RMN [(3), (4)], nous avons déterminé, par contre, la stabilité de ces complexes moléculaires, dans $CDCl_3$, à 28 ± 1°C. Les fréquences de résonance ont été mesurées, avec une précision de 0,3 Hz, au moyen d'un appareil « JEOL » C.60 H et d'un fréquencemètre, en prenant le TMS comme référence interne, à 60,004 MHz.

TABLEAU II

Constantes de formation K′ (en mole^{-1} l) *des complexes moléculaires des dérivés d'indole* **1** *a à* **1** *m avec les accepteurs nitroaromatiques* **2** *à* **9**.

NO_2 (a) NO_2
2

1 *b* : $K'_a = 0{,}14$

NO_2 (a) $-NO_2$ (b)
3

1 *b* $\begin{cases} K'_a = 0{,}28 \\ K'_b = 0{,}39 \end{cases}$

OCH_3 (c) (b) NO_2- $-NO_2$ (a)
4

1 *b* $\begin{cases} K'_a = 0{,}24 \\ K'_b = 0{,}23 \\ K'_c = 0{,}25 \end{cases}$

$COOCH_3$ (b) (a) NO_2- $-NO_2$ (a)
5

1 *b* $\begin{cases} K'_a = 0{,}53 \\ K'_b \text{ non mesurable} \end{cases}$

CN (b) NO_2- $-NO_2$ (a)
6

	K'_a	K'_b
1 *b*	1,08	1,11
1 *h*	0,98	1,12
1 *k*	1,05	0,95

NO_2 (a) NO_2- $-NO_2$
7

	K'_a
1 *b*	1,75
1 *h*	1,14

CH_3 (b) NO_2- $-NO_2$ (a) NO_2
8

	K'_a	K'_b
1 *a*	0,59	0,63
1 *b*	1,03	0,70
1 *h*	0,47	0,34
1 *j*	0,56	(*)

OCH_3 (b) NO_2- $-NO_2$ (a) NO_2
9

	K'_a	K'_b
1 *a*	0,60	0,68
1 *b*	0,73	0,36
1 *c*	0,75	0,40
1 *d*	0,53	0,20
1 *e*	0,46	0,20
1 *f*	0,67	0,30
1 *g*	0,48	0,20
1 *h*	0,51	0,30
1 *i*	0,28	0,24
1 *j*	0,40	0,40
1 *k*	0,48	0,26
1 *l*	0,53	0,28
1 *m*	0,30	0,17

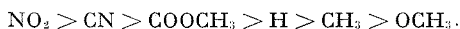
(*) : signal de RMN masqué.

En supposant l'existence d'un seul complexe de stoechiométrie 1-1, nous avons déterminé sa constante de formation K'_X, par l'étude du déplacement chimique des différents protons H_X de l'accepteur.

Résultats. — Si l'hypothèse précédente est exacte, la mesure de K'_X est indépendante du choix de H_X. Nos résultats, portés sur le tableau II, montrent, au contraire, que les mesures faites à partir de protons non-équivalents de l'accepteur conduisent, le plus souvent, à des valeurs différentes de la constante de formation : en particulier pour

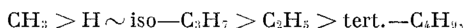
les accepteurs **8** et **9** dont les protons H_a et H_b sont de deux types. Des observations analogues avaient déjà été faites [([5]), ([6]), ([7])], et avaient amené leurs auteurs à supposer l'existence de plusieurs complexes en équilibre, de différentes stoechiométries, puis, récemment à le vérifier ([8]). Toutefois, le tableau II montre que K'_X dépend peu, en général, du choix de H_X, dans le cas des protons aromatiques non-équivalents de l'accepteur. Pratiquement, nous avons comparé les valeurs de K'_a du tableau II. Ceci nous a permis de déterminer les stabilités relatives des complexes moléculaires.

1. — Ainsi, l'étude comparative des complexes formés entre le méthyl-2 indole **1** *b* et les accepteurs **2** à **9** permet de classer ces derniers d'après leur pouvoir accepteur : **7** $>$ **6** $\geqq$ **8** $>$ **9** $>$ **5** $>$ **3** $>$ **4** $>$ **2**. Dans le cas du donneur **1** *b*, la stabilité des complexes semble dépendre uniquement des effets électroniques des substituants de l'accepteur, selon



$$NO_2 > CN > COOCH_3 > H > CH_3 > OCH_3.$$

2. — Il apparaît, au contraire, que la stabilité des complexes formés entre les composés indoliques **1** *a* à **1** *m* et un même accepteur, **9**, ne dépend pas seulement du pouvoir donneur de l'indole. En effet, si, d'une part, un substituant attracteur sur le noyau indole ($COOC_2H_5$ en -2) diminue la stabilité du complexe, par contre, l'effet stabilisant des substituants alcoyle, en -2 ou -3, se classe dans l'ordre :



$$CH_3 > H \sim \text{iso}—C_3H_7 > C_2H_5 > \text{tert.}—C_4H_9,$$

différent de celui de leur effet donneur. Il apparaît que l'effet stérique peut l'emporter sur ce dernier, surtout dans le cas du ter.-C_4H_9, en interdisant l'approche de l'accepteur. Qu'un tel effet se manifeste davantage pour un substituant alcoyle en -3, plutôt qu'en -2, vient le confirmer, puisqu'on a supposé que le transfert de charge a lieu sur C-3 de l'indole ([9]), rendant indispensable son approche maximale de l'accepteur. L'influence des substituants OCH_3 et SCH_3, en -2 ou -3 de l'indole, sur la stabilité des complexes, est difficile à interpréter, car ceux-ci peuvent exercer, d'une manière prépondérante, des effets de polarisation vis-à-vis de l'accepteur ([10]) (cas, semble-t-il, du SCH_3 en -3). En conclusion, il serait prématuré d'énoncer des règles générales visant à interpréter la formation de complexes moléculaires entre les composés indoliques et les accepteurs nitroaromatique.

(*) Séance du 14 février 1972.

([1]) R. Foster et C. A. Fyfe, *J. Chem. Soc.*, B, 1966, p. 926.
([2]) P. Millié, J. P. Malrieu, J. Y. Lallemand et M. Julia, *J. Med. Chem.*, 11, 1968, p. 207.
([3]) M. Hanna et A. L. Ashbough, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 811.
([4]) R. Foster et C. A. Fyfe, *Trans. Faraday Soc.*, 61, 1965, p. 1626.

(5) E. SHILTON et C. H. J. WELLS, *J. Chem. Soc.*, B, 1970, p. 1613.
(6) M. I. FOREMAN, R. FOSTER et D. R. TWISELTON, *Chem. Commun.*, 1969, p. 1318.
(7) H. A. H. CRAENEN, J. W. VERHOEVEN et T. J. DE BOER, *Tetrahedron*, 27, 1971, p. 1615.
(8) B. DODSON et R. FOSTER, *Chem. Commun.*, 1970, p. 1516.
(9) J. P. GREEN et J. P. MALRIEU, *Chemistry*, 54, 1965, p. 659.
(10) J. P. MALRIEU et P. CLAVERIE, *J. Chim. Phys.*, 65, 1968, p. 735.

Laboratoire
de Chimie hétérocyclique
et organométallique,
Université Paris-Sud,
91-Orsay, Essonne.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Combustion d'une sphère d'aluminium et identification des phases finales.* Note (*) de MM. **Robert Bouriannes, Antoine Hardy** et **Numa Manson**, présentée par M. Edmond-A. Brun.

La combustion autonome totale d'une sphère d'aluminium de 3 mm de diamètre dans des atmosphères contrôlées d'oxygène-argon, d'azote et d'air conduit à la formation respectivement d'aluminium α, de nitrure d'aluminium et de l'oxynitrure d'aluminium γ le plus pauvre en azote.

L'existence finale de cet oxynitrure n'exclut pas la présence momentanée de l'alumine pendant la combustion de l'aluminium dans l'air.

Dans le cadre de l'étude de la combustion de l'aluminium, nous avions déjà défini les domaines de combustion autonome et totale d'une sphère d'aluminium dans les mélanges oxygène-argon et dans l'azote pur [(1), (2)]. Pour les mélanges oxygène-argon, la combustion autonome est totale

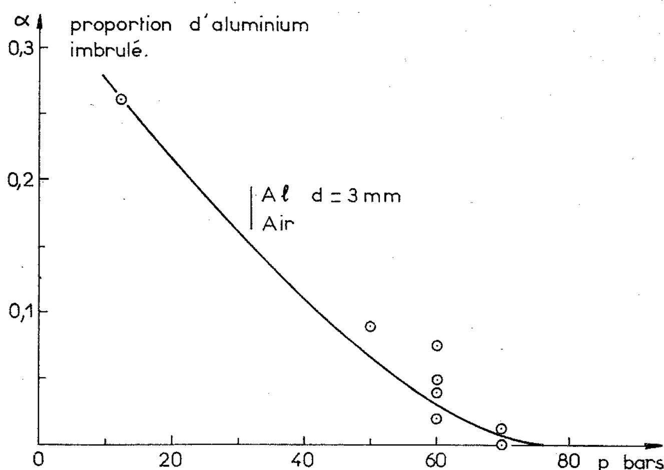


Fig. 1

pour des pressions supérieures à une pression limite p^* qui est fonction de la concentration X en oxygène. Par exemple, pour une sphère d'aluminium de 3 mm de diamètre, $p^* = 45$ bars pour $X = 0{,}21$ et $p^* = 12$ bars pour $X = 0{,}30$. Dans le cas de l'azote pur, nous avons déterminé une valeur p^* égale à 35 bars et mis en évidence la formation de nitrure d'aluminium.

Le travail que nous présentons ici a tout d'abord pour but d'étendre au cas de l'air les résultats précédemment obtenus avec les mélanges oxygène-argon ou avec l'azote et concernant le domaine de combustion autonome et totale de l'aluminium.

Ensuite, plusieurs résultats expérimentaux ayant permis de penser que le produit de combustion de l'aluminium dans l'air pourrait être différent de ceux résultant de sa combustion, d'une part dans l'oxygène et, d'autre part, dans l'azote [(3), (4), (5)], nous avons déterminé par voie radiocristallographique la nature des phases résultant de la combustion de l'aluminium dans l'azote (2), puis dans les mélanges oxygène-argon et enfin dans l'air.

De la même manière que lors des études précédentes, nous avons fait brûler une sphère d'aluminium de 3 mm de diamètre, posée sur un anneau en fil de tungstène, dans une chambre en acier contenant le mélange

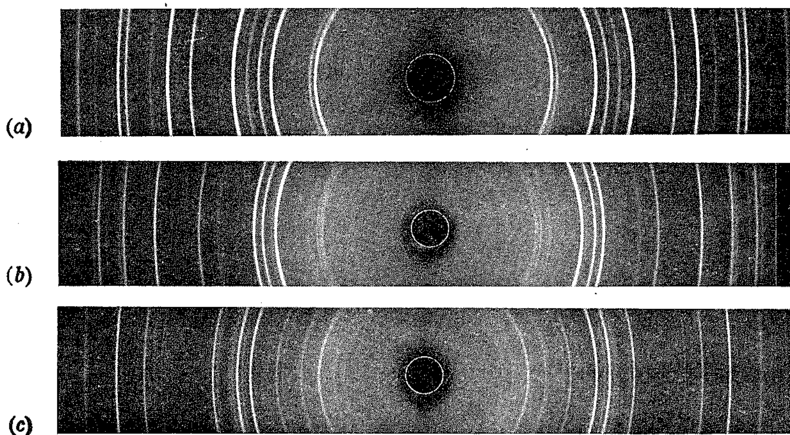


Fig. 2

comburant gazeux, l'inflammation étant obtenue par chauffage à induction haute-fréquence. Après combustion dans l'air, nous avons mesuré la proportion α de métal imbrûlé. Cette proportion diminue quand la pression augmente. Elle est nulle pour une pression limite $p^* = 70 \pm 10$ bars (*fig.* 1).

L'analyse radiocristallographique a été réalisée après combustion, soit dans l'air, soit dans ses constituants, azote et oxygène, pris isolément ou éventuellement dilués dans l'argon. La figure 2 représente les diagrammes de Debye-Scherrer caractéristiques des produits brûlés et obtenus en utilisant le rayonnement K_α du cuivre.

Dans les mélanges oxygène-argon, pour une pression p inférieure à p^* (par exemple, $p = 1$ bar; $X = 0{,}30$), le résidu se compose d'aluminium (combustion incomplète), de tungstène, d'alumine α et d'une phase non identifiée, que nous noterons Z. Pour $p > p^*$ (par exemple, $p = 20$ bars; $X = 0{,}30$), l'aluminium et le tungstène n'apparaissent plus qu'en traces, ainsi d'ailleurs que l'alumine. La phase Z a disparu et l'essentiel du résidu est constitué par une phase qui a été reconnue comme étant de composition $2\ Al_2O_3$, $5\ WO_3$ (6). Il apparaît donc que le tungstène qui supportait l'échantillon a largement contaminé ce dernier, ce qui n'est pas surpre-

nant car il est connu que le tungstène réduit l'alumine au-dessus de 2 000°C ([7]). Nous avons alors fait des expériences en remplaçant l'anneau de tungstène par un creuset en nitrure de bore. Dès lors, la phase $2\,Al_2O_3$, $5\,WO_3$ disparaît pour faire place à l'alumine α, le creuset en nitrure de bore n'étant pas attaqué (*fig.* 2 *a*).

Dans l'azote, nous avons signalé que le produit de combustion de l'aluminium se composait d'un noyau de nitrure d'aluminium et de filaments fins du même nitrure, mélangés à des traces d'oxynitrure d'aluminium et d'oxyde de tungstène WO_3 (*fig.* 2 *b*), l'oxygène provenant de la pellicule d'alumine qui recouvrait initialement l'aluminium ([2]). Notons qu'une explication de la formation de ces filaments a été proposée ([8]).

Notre étude a porté ensuite sur la combustion de l'aluminium dans l'air. Pour $p < p^*$ (par exemple, $p = 1$ bar), il reste en fin d'expérience principalement de l'aluminium (combustion incomplète), des traces d'alumine α et la phase Z. Pour $p \geqq p^*$ (par exemple, $p = 70$ bars), la phase Z est décelable, mais l'essentiel du résidu se compose d'oxynitrure d'aluminium de type γ (*fig.* 2 *c*) de composition :

$$Al_{\left(\frac{8}{3}+\frac{x}{3}\right)}O_{4-x}N_x, \qquad \text{avec} \quad x = 0{,}22,$$

c'est-à-dire la composition la plus pauvre en azote [([5]), ([9])].

Au vu de cet ensemble d'expériences, la phase Z apparaît comme liée à l'existence d'une combustion incomplète et à la présence de tungstène. Ce serait un phénomène parasite de la combustion aluminium-oxygène-azote, dû à la contamination par le support.

La formation d'alumine α dans la combustion de l'aluminium avec l'oxygène dilué dans l'argon et celle de nitrure d'aluminium dans le cas d'une combustion dans l'azote n'attirent pas de remarques particulières, sous réserve de la formation envisagée du composé AlO comme intermédiaire possible de la combustion de l'aluminium avec l'oxygène [([10]), ([11]), ([12])].

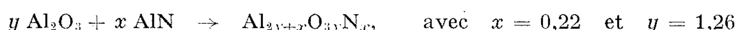
Dans l'air, par contre, les résultats appellent des commentaires. Le produit final de la combustion y est l'oxynitrure d'aluminium γ. Ce résultat n'exclut pourtant pas la possibilité de l'existence momentanée de $Al_2O_3\,\alpha$ et de AlN, qu'il serait possible d'envisager en raison des expériences faites avec les constituants de l'air pris individuellement. Toutefois, la formation du nitrure seul est improbable car il serait alors décomposé à chaud par l'oxygène pour donner de l'azote et de l'alumine ([7]). La présence transitoire de l'alumine est plus probable, l'aspect de la combustion semblable dans l'air et dans l'oxygène laissant supposer l'existence d'une couche d'alumine sur l'aluminium ([13]). S'il y a formation initialement de la seule alumine α, l'action de l'air sur l'alumine conduit alors à l'oxynitrure ([14]); s'il y a formation simultanée d'alumine α et de nitrure, l'action de l'alumine sur le nitrure donne, en première étape, l'oxynitrure ([5]). Notons que l'apparition de traces d'oxynitrure γ lors

de la combustion de l'aluminium dans l'azote s'explique de la même manière : réaction du nitrure et de la fine couche d'alumine recouvrant la sphère d'aluminium.

L'alumine α et éventuellement le nitrure d'aluminium sont donc des intermédiaires possibles dans la formation de l'oxynitrure d'aluminium.

La quantité de chaleur dégagée par la combustion de l'aluminium est, *a priori*, différente selon que le produit final obtenu est l'alumine α ou l'oxynitrure γ.

Sachant, d'une part, que la transformation d'une mole d'aluminium en alumine ou en nitrure libère respectivement 200 kcal ou 76 kcal et, d'autre part, que l'oxynitrure γ résulte de la réaction à l'état solide ([5]) du nitrure sur l'alumine selon le schéma :



$$y\,Al_2O_3 + x\,AlN \rightarrow Al_{2y+x}O_{3y}N_x, \qquad \text{avec} \quad x = 0{,}22 \quad \text{et} \quad y = 1{,}26$$

en supposant enfin, en l'absence de données thermodynamiques plus précises, que le dégagement de chaleur qui accompagne la formation de cette solution solide est négligeable, on calcule que la production d'oxynitrure à partir de l'oxygène, de l'azote et d'une mole d'aluminium libère 192 kcal.

La différence entre les quantités de chaleur dégagées respectivement par la formation d'alumine α et d'oxynitrure d'aluminium γ est toutefois trop faible (4 %) eu égard à l'hypothèse de calcul utilisée, pour pouvoir être prise en considération.

(*) Séance du 14 février 1972.

([1]) R. Bouriannes et N. Manson, *Comptes rendus*, 270, série A, 1970, p. 1546.
([2]) R. Bouriannes et N. Manson, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 561.
([3]) J. L. Prentice, *Comb. Science and techn.*, 1, n° 5, 1970, p. 331-406.
([4]) G. Long et L. M. Foster, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 44, n° 6, 1961, p. 225-259.
([5]) A. M. Lejus, *Thèse*; *Rev. Hautes Temp. Réfract.*, 1, n° 1, 1964, p. 53.
([6]) J. L. Waring, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 48, n° 9, 1965, p. 493
([7]) P. Pascal, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, Masson, Paris, 1961.
([8]) K. I. Portnoi, *Izv. Akad. Nauk S. S. S. R.*; *Neorg. Mater.*, 6, n° 10, 1970, p. 1762-1767.
([9]) A. M. Lejus, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 2123.
([10]) T. A. Brzustowski et I. Glassman, *Heterogeneous combustion*, Academic Press, New York, 1964, p. 41.
([11]) L. Brewer et A. W. Searcy, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, n° 11, 1951, p. 5408-5414.
([12]) H. Yanagida et F. A. Kroger, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 51, n° 12, 1968, p. 700-706.
([13]) R. Bouriannes et N. Manson, Suppl. *J. Physique*, 32, n° 10/C 5 B, 1971, p. 20-21.
([14]) D. Michel, M. Perez y Jorba et R. Collongues, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1366.

Laboratoire d'Énergétique,
E. R. A. 18,
École Nationale Supérieure
de Mécanique et Aérotechnique,
rue Guillaume-VII-le-Troubadour
et
Laboratoire
de Cristallochimie minérale,
Groupe de Recherches
de Chimie physique
de la Combustion,
avenue du Recteur-Pineau,
Université de Poitiers,
86-Poitiers, Vienne.

CHIMIE PHYSIQUE ORGANIQUE. — *Étude chimicophysique de l'acétylation de l'anisole catalysée par l'iode.* Note (*) de MM. **Patrick Nerisson** et **Bruno Wojtkowiak**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude cinétique de l'acétylation de l'anisole par l'anhydride acétique en présence d'iode a été entreprise pour compléter les résultats d'ordre général qui ont fait l'objet d'une Note précédente (1).

L'exploitation des relations « vitesse-concentration » a permis de formuler les ordres initiaux partiels de cette réaction et d'écrire l'équation cinétique globale :

$$\text{(I)} \qquad V = k\,[\text{anisole}]^1\,[\text{anhydride}]^2\,[I_2]^2.$$

L'utilisation de quantités constantes en catalyseur permet de simplifier cette équation :

$$\text{(II)} \qquad V = k_3\,[\text{anisole}]^1\,[\text{anhydride}]^2, \qquad \text{avec} \quad k_3 = k\,[I_2]^2.$$

En désignant par a, b, les concentrations initiales en anisole et anhydride et par x la concentration en p-méthoxyacétophénone principal produit de la réaction dosée par chromatographie en phase gazeuse et par polarographie (2), le calcul de k_3 à partir de l'équation intégrée :

$$\text{(III)} \qquad k_3 = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{a-b}\right)\left(\frac{1}{b-x} - \frac{1}{b}\right) + \frac{1}{(a-b)^2}\,\text{Log}\,\frac{a\,(b-x)}{b\,(a-x)}$$

nous a donné les résultats rassemblés dans le tableau ci-après.

Tableau

Valeurs moyennes de k_3 obtenues pour des réactions en solution dans $C_2H_4Cl_2$ à 60°C

N	a (*)	b (*)	I_2 (*)	$\bar{k}_3 . 10^5$ (**)	$\bar{k}'_3 . 10^5$ (**)
1.........	1,50	1,55	0,056	455	139
2.........	0,70	1,55	0,056	459	141
3.........	0,37	1,55	0,056	424	143
4.........	1,50	0,70	0,056	446	285
5.........	1,50	0,37	0,056	453	400
6.........	1,50	1,55	0,025	104	67
7.........	1,50	1,55	0,013	29	29

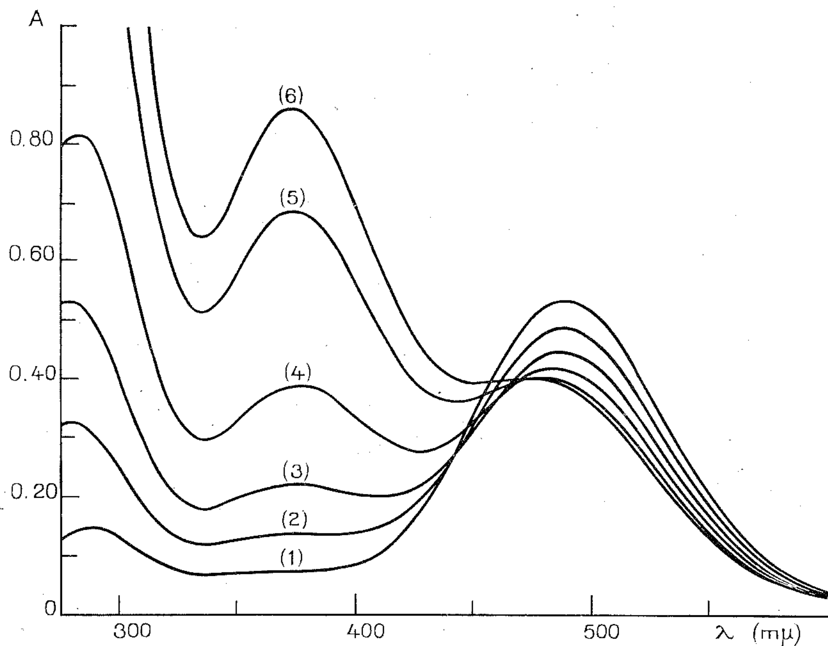
$\bar{k}_3$: déterminé au bout de 10 mn de réaction;
$\bar{k}'_3$: déterminé au bout de 200 mn de réaction.
(*) mole.l^{-1}; (**) $\text{mole}^{-1}.\text{l}^{-2}.\text{mn}^{-1}$.

On remarquera :

— que l'équation (III) est relativement bien vérifiée au début de la réaction;

— que les variations des concentrations en anisole et anhydride affectent assez peu les valeurs de k_3 contrairement aux concentrations en iode;

— que l'interaction iode-anhydride semble jouer un rôle important dans l'évolution de la réaction, car plus le rapport $[I_2]/[\text{anhydride}]$ augmente plus $\bar{k}_3/\bar{k}'_3$ diminue. Autrement dit, l'augmentation de la concentration



Évolution du spectre de l'iode dans l'anhydride acétique.
(solvant : dichloro-1.2 éthane).
$[I_2] = 7.10^{-3}$ mole/l; [Anhydride acétique] = 6,40 mole/l;
Température : 50°C; cuve de 1mm.
Temps : (1) 4 mn; (2) 91 mn; (3) 159 mn; (4) 240 mn; (5) 369 mn; (6) 495 mn.

en anhydride par rapport à l'iode complique le mécanisme de la réaction qui ne se traduit plus par l'expression simple de l'équation (III).

L'étude en fonction de la température a permis de déterminer l'énergie d'activation au début de la réaction qui vaut 14,7 kcal/mole.

Ces résultats nous ont conduit à réexaminer l'interaction iode-anhydride acétique en solution de 1.2-dichloroéthane. Nous savons qu'en solution diluée ces deux composés donnent un complexe 1-1 par transfert de charge de faible énergie ($K_c^{25°C} = 0,3$ l.mole^{-1}; $\Delta H^0 = 1,5$ kcal/mole) mis en évidence par spectroscopie électronique, sans qu'aucune modification notable des bandes d'absorption du groupement carbonyle n'ait été observée [3]. Il est par contre intéressant de souligner l'évolution de ces solutions dans

le temps avec une vitesse d'autant plus grande que la concentration en anhydride augmente par rapport à celle de l'iode. Une série de spectres représentée sur la figure ci-contre, montre l'évolution d'une solution en fonction du temps. On constate qu'il y a tout d'abord formation d'un complexe 1-1 caractérisé par un maximum situé vers 500 nm et un point isobestique; on observe également une faible bande située à 295 nm. Avec le temps, le complexe 1-1 disparaît progressivement tandis que se développent deux fortes bandes légèrement dissymétriques situées à 290 ([4]) et 372 nm. L'attribution de ces deux bandes est difficile, car d'une part, nous savons que l'ion I_3^- absorbe dans ce domaine (290 et 360 nm) ([5]), d'autre part Wobscholl et Norton ([6]) étudiant l'interaction iode-cétones attribuent l'apparition de deux fortes bandes vers 300 et 375 nm à la formation d'un complexe 2-2 à structure ionique. La mesure de la variation de la conductibilité électrique χ de la solution vieillissante représentée sur nos spectres donne des valeurs de $\chi . 10^6$ qui passent de 2 à 28 $\Omega^{-1} . cm^{-1}$ durant les huit premières heures. La décomposition graphique des deux bandes légèrement dissymétriques du spectre électronique à l'aide d'un calculateur « Dupont de Nemours 310 », conduit à la mise en évidence de quatre maximums situés à 291, 320, 357 et 392 nm. Malgré la prudence qui s'impose vis-à-vis de ces décompositions graphiques, il est néanmoins possible d'envisager l'hypothèse d'une existence simultanée des ions I_3^- et du complexe 2-2. Pour notre part, même si le problème d'attribution de ces bandes n'est pas totalement résolu, il reste vrai que l'évolution des solutions iode-anhydride acétique peut expliquer l'écart observé entre les valeurs $\overline{k}_3$ et $\overline{k}'_3$, écart qui augmente dans les conditions expérimentales qui favorisent l'apparition des deux banbes situées à 290 et 372 nm.

Conclusion. — En solution dans le 1.2-dichloroéthane l'acétylation de l'anisole par l'anhydride acétique en présence d'iode s'opère selon un mécanisme initial relativement simple. Au cours de la réaction l'apparition d'entités ioniques ralentit cette réaction qui évolue alors selon un processus complexe. Le rendement de cette réaction atteint facilement 70 %, ce qui confère à ce procédé d'acétylation économique en catalyseur, un intérêt pratique certain.

(*) Séance du 7 février 1972.

(1) P. Nerisson et B. Wojtkowiak, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1499.

(2) P. Nerisson, *Thèse* 3e *cycle*, Nantes, 1972.

(3) Légère baisse d'intensité des deux vibrations symétrique et antisymétrique.

(4) Cette bande correspondant au maximum du premier spectre subissant un léger effet hypsochrome.

(5) R. E. Buckles, J. P. Yak et A. I. Popov, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 4379.

(6) D. Wobscholl et D. A. Norton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 3559.

Laboratoire
de Spectrochimie moléculaire,
U. E. R. de Chimie
38, *boulevard Michelet,* 44-*Nantes,*
Loire-Atlantique.

CATALYSE. — *Sur la détermination des chaleurs d'adsorption de l'oxygène sur les oxydes métalliques par la méthode de l'isochore.* Note (*) de MM. **Jean-Eugène Germain** et **Jean-Pierre Joly**, présentée par M. Maurice Letort.

On donne une nouvelle interprétation de la variation apparente des chaleurs d'adsorption avec la quantité d'oxygène soustraite au solide, observée dans l'emploi de la méthode de l'isochore.

Une procédure expérimentale relativement simple de mesure des chaleurs d'adsorption E, notamment appliquée à la chimisorption de l'oxygène sur les oxydes métalliques par Boreskov et coll. ([1]), consiste à porter l'échantillon de solide, après traitement préliminaire qui sera précisé, à la température T dans une enceinte initialement évacuée de volume V, et à mesurer la pression d'équilibre P qui s'établit au bout d'un temps de désorption convenable.

Les variations de P avec T (à V = Cte) conduisent à la chaleur d'adsorption E = — ΔH du gaz sur le solide, par application de la relation de Clapeyron :

$$\frac{d \operatorname{Log} P}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{\Delta H}{R}. \tag{1}$$

Pour un système oxygène-oxyde métallique, le traitement préliminaire d'adsorption consiste à porter l'oxyde pendant quelques heures à température élevée dans une atmosphère d'oxygène, puis à refroidir à la température ambiante, et enfin évacuer le gaz. A partir de cet état « standard », on mesure les pressions d'équilibre obtenues à température croissante, puis décroissante, pour vérifier la réversibilité.

Les pressions P observées, généralement très faibles (10^{-1} à 10^{-4} Torr), sont cependant supérieures aux pressions d'équilibre de dissociation de l'oxyde métallique avec formation d'une nouvelle phase solide (métal ou oxyde inférieur), que l'on peut déduire des données thermodynamiques. Les valeurs de E déduites des pentes des isochores sont aussi inférieures aux chaleurs de dissociation correspondantes. Il s'agit donc bien d'un équilibre superficiel, et P mesure la fugacité de l'oxygène labile susceptible de participer, par exemple, aux catalyses d'oxydation.

Si on trace un deuxième isochore après avoir pompé une partie connue de l'oxygène du système, on trouve qu'il se place en dessous du premier et a une pente plus grande.

Par exemple, la figure 1 illustre les résultats d'essais sur un oxyde de cobalt Co_3O_4 ayant subi le traitement préliminaire suivant :

— dégazage à 470°C, 4 h sous vide ($< 1.10^{-4}$ Torr);
— adsorption à 410°C, 1 h, sous 20 Torr d'oxygène;
— refroidissement à 25°C sous la même pression;
— évacuation à 25°C, 2 h.

L'échantillon de masse $m = 4{,}050$ g est dans une enceinte de volume $V = 45\ cm^3$. On trace le premier isochore (*a*), puis extrait du système

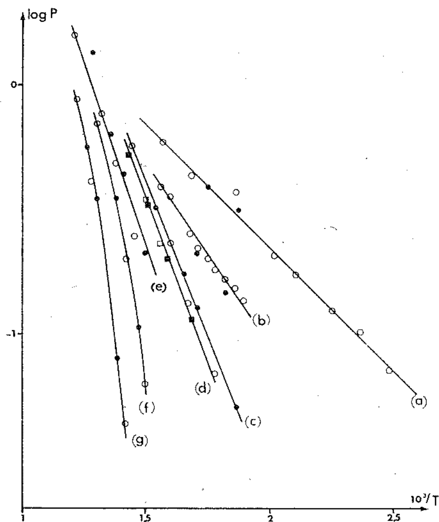


Fig. 1

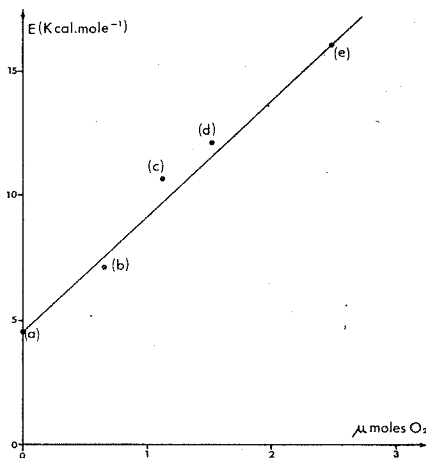


Fig. 2

Fig. 1. — Équilibres de désorption de l'oxygène du catalyseur Co_3O_4, après traitement préliminaire (*a*), et après extraction de quantités croissantes d'oxygène (*b*, *c*, *d*, *e*, *f*).

Fig. 2. — Variation de la chaleur apparente d'adsorption E (kcal.mole^{-1}) de l'oxygène sur Co_3O_4 en fonction de la quantité d'oxygène (micromoles) extraite du système.

0,6 μmoles d'oxygène, et obtient l'isochore (*b*); les courbes (*c*), (*d*), (*e*), (*f*) et (*g*) sont des isochores obtenus en enlevant des quantités croissantes d'oxygène. La figure 2 donne les valeurs de E successives, qui vont de 4,5 à 16 kcal.mole^{-1}, en fonction des quantités totales d'oxygène enlevées. Dans les essais de Boreskov et coll. [1] sur Co_3O_4, les valeurs de E vont de 16 à 41 kcal.mole^{-1}, dans un domaine de pressions plus basses.

On peut interpréter ces résultats comme indiquant une variation de la chaleur d'adsorption de l'oxygène avec la quantité initialement adsorbée, souvent définie en termes de recouvrement θ (fraction de

monocouche) : il existe de nombreux arguments en faveur de l'hétérogénéité de la surface des solides. Nous allons toutefois montrer que la variation observée de la pente de l'isochore peut, en fait, n'être qu'un artefact du montage.

Soit N le nombre maximal de molécules de gaz adsorbable à saturation sur la masse m du solide, et θ_0 N le nombre de molécules adsorbées au début de l'essai. Lorsque l'équilibre est atteint, il reste θ N molécules adsorbées et $(\theta_0 - \theta)$ N sont passées dans la phase gaz :

$$PV = N(\theta_0 - \theta)\,k\,T.$$

Si la forme de l'isotherme d'adsorption $\theta = f(P)$ est connue, l'équation précédente donnera la pression d'équilibre P à chaque température T.

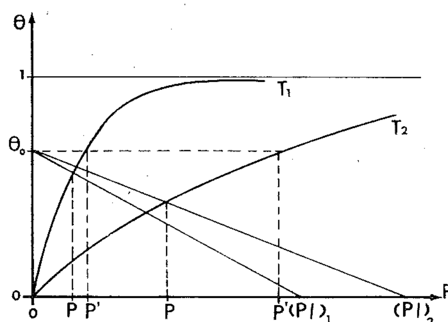


Fig. 3. — Solution graphique de l'équation (3) à deux températures ($T_1 < T_2$).

Introduisons un nouveau paramètre, expérimentalement accessible, pour remplacer N : la pression limite P_l qui correspondrait à la désorption complète du gaz initialement présent sur le solide

$$(2) \qquad P_l V = N\theta_0 kT \qquad \text{ou} \qquad P_l = \frac{N\theta_0 k T}{V}.$$

La condition d'équilibre peut s'écrire :

$$(3) \qquad \theta = \theta_0\left(1 - \frac{P}{P_l}\right).$$

ce qui conduit à la solution graphique évidente de la figure 3 : intersection de l'isotherme avec une droite.

Or, l'application de la relation (1) n'est légitime que si θ ne varie pas notablement au cours de l'expérience, les pressions d'équilibre P′ à porter dans (1) étant alors données par l'intersection de l'isotherme avec l'horizontale $\theta = \theta_0$ [*voir* (2)].

Donc, la pression observée P sera toujours inférieure à P′, et l'écart P′ — P augmente, en valeur absolue et relative, quand T augmente, ce qui conduira à une valeur trop faible de E.

D'autre part, l'erreur par défaut sera d'autant plus grande que θ_0 sera plus proche de 1, ce qui peut parfaitement expliquer la croissance de E lors des essais successifs séparés par des pompages (*fig.* 1) qui diminuent θ_0.

L'erreur sera d'autant plus grande que P_l sera plus petit, c'est-à-dire que le rapport m/V de la masse du solide au volume du système sera plus faible (N est proportionnel à m). A la limite, si P_l est assez petit et θ_0 assez grand, la droite est verticale et P ne varie plus avec T ($P = P_l$) : la valeur apparente de E est nulle.

En résumé, selon les conditions de l'expérience, on peut obtenir des valeurs apparentes de E comprises entre 0 et la valeur vraie. Ces points ont été précisés en choisissant une forme classique de l'isotherme, et traitant le problème sur calculatrice numérique. Les courbes Log P, 1/T obtenues seront publiées ultérieurement. Ce résultat n'est pas lié au modèle de Langmuir; il est également valable en considérant le système comme un oxyde défectueux (lacunes anioniques et cations réduits), en équilibre avec l'oxygène gaz.

Les variations apparentes de la chaleur d'adsorption déduites de la pente des isochores (courbure, non parallélisme) peuvent être simplement la preuve que l'on est sorti des limites dans lesquelles l'équation de Clapeyron est applicable.

Ces conditions expérimentales sont en partie contradictoires; par exemple, avec un recouvrement initial plus faible, les mesures de pression deviennent plus difficiles (trop basses). Aux basses températures, la durée de mise en équilibre devient très grande (plusieurs heures à un jour), et la réversibilité est aléatoire.

Il est probable que les valeurs très faibles de E obtenues dans les premiers isochores (moins de 10 $kcal.mole^{-1}$) n'ont aucun sens physique, et que, lors des pompages successifs, on observe des valeurs croissantes de E parce que l'on diminue progressivement une erreur systématique par défaut sur la pression.

Ceci n'exclut pas une variation réelle de E avec le recouvrement, dans laquelle certains auteurs [3] cherchent une explication de la sélectivité des catalyseurs d'oxydation. Mais cette variation réelle peut être en partie masquée par l'artefact expérimental sur lequel nous attirons l'attention.

(*) Séance du 14 février 1972.

(1) G. K. Boreskov, V. V. Popovskii et V. A. Sazonov, Comm. n° 33, 4e *Congrès international de Catalyse*, Moscou, 1968.
(2) J. M. Thomas et W. J. Thomas, *Heterogeneous Catalysis*, Academic Press, 1967, p. 105.
(3) W. M. H. Sachtler, G. J. H. Dorgelo, J. Fahrenfort et R. J. H. Voorhoeve, Comm. n° 34, 4e *Congrès international de Catalyse*, Moscou, 1968.

Laboratoire de Catalyse organique,
École Supérieure
de Chimie industrielle de Lyon,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne, Rhône.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Comportement électrochimique d'hydrocarbures polynucléaires dans l'acide sulfurique concentré.* Note (*) de Mme **Denise Bauer** et M. **Manuel Bouchet**, présentée par M. Gaston Charlot.

L'étude voltampérométrique de l'oxydation d'hydrocarbures polynucléaires a permis de déterminer, dans l'acide sulfurique concentré, le potentiel normal des systèmes oxydoréducteurs correspondants. Le domaine d'électroactivité de l'acide sulfurique concentré est comparé à celui de trois autres solvants difficiles à oxyder.

Les hydrocarbures polynucléaires présentent des propriétés chimiques intéressantes (1). Ils peuvent être employés comme catalyseurs des réactions d'oxydoréduction (2), et constituent une famille de composés susceptibles d'être utilisés comme références de potentiel indépendantes du solvant [(3), (4)].

Dans l'acide sulfurique concentré, l'existence d'espèces cationiques $ArH^{\cdot +}$ a été mise en évidence par résonance paramagnétique électronique [(5), (6), (7)] et par spectroscopie [(8), (9)]. Nous avons étudié, dans ce milieu, les propriétés oxydoréductrices de certains de ces radicaux, et en particulier leur oxydation anodique.

Les propriétés des mélanges eau-acide sulfurique ont fait l'objet de nombreux travaux, principalement dans le domaine des réactions acide-base. Parmi les revues les plus récentes, citons [(10), (11), (12)].

L'acide sulfurique concentré (95-96 % en poids) est un milieu minéral dissociant ($\varepsilon \sim 100$), répondant approximativement à la composition $4\,H_2SO_4$, $1\,H_2O$. L'équilibre (I) :

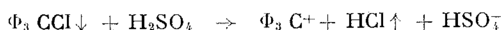


$$H_2SO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_4^- \qquad \text{(I)}$$

qui schématise le principal mode d'auto-ionisation de ce mélange, est fortement déplacé vers la droite, ce qui indique que l'acide sulfurique concentré est tamponné en acidité par le couple H_2SO_4/HSO_4^- (13).

Une étude qualitative de 24 hydrocarbures polynucléaires, dont les résultats sont résumés dans le tableau, nous a permis de sélectionner trois composés solubles, stables, et donnant lieu à des réactions électrochimiques rapides à une électrode de platine poli : le pérylène (Pn), le tétracène (Tc), et l'ion triphénylcarbonium ($\Phi_3\,C^+$).

Du fait de la réaction de dissolution suivante :



$$\Phi_3\,CCl\downarrow + H_2SO_4 \rightarrow \Phi_3\,C^+ + HCl\uparrow + HSO_4^-$$

nous utilisons le triphénylchlorométhane pour obtenir en solution le monocation $\Phi_3\,C^+$.

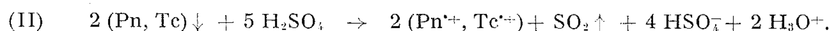
TABLEAU

Comportement qualitatif de 24 hydrocarbures polynucléaires dans l'acide sulfurique concentré

	Hydrocarbures solubles			
		Stables		
			Réactions électrochimiques	
Hydrocarbures insolubles	Rapidement dégradés	Non électroactifs	irréversibles	réversibles
Coronène	Anthracène	Dibenzo-1.2.3.4-anthracène	Acénaphtène	Pérylène
Diphényl-9.10-anthracène	Dibenzo-3.4.9.10-pyrène	Fluoranthrène	Benzo-3.4-pyrène	Tétracène
Ortho-quaterphényle	Pentacène	Fluorène	Dibenzo-1.2.5.6-anthracène	Ion triphényl-carbonium
Picène		Phénanthrène (*)	Dibenzo-1.2.3.4-pyrène	
p, *p*-bitolyle		Rétène	20-méthyl-cholanthrène	
Triphénylène			Naphtalène	
			Pyrène	

(*) L'oxydation anodique du phénanthrène à une électrode de platine poli provoque la formation d'un dépôt qui passive cette électrode.

Le pérylène et le tétracène ne sont pas eux-mêmes solubles dans l'acide sulfurique concentré, mais celui-ci les oxyde [(5), (14)], selon le schéma (II), en radicaux cationiques solubles :



(II) $$2\,(\mathrm{Pn}, \mathrm{Tc})\downarrow + 5\,\mathrm{H_2SO_4} \rightarrow 2\,(\mathrm{Pn^{\cdot+}}, \mathrm{Tc^{\cdot+}}) + \mathrm{SO_2}\uparrow + 4\,\mathrm{HSO_4^-} + 2\,\mathrm{H_3O^+}.$$

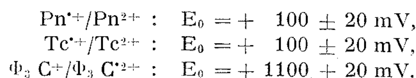
Les espèces $Pn^{\cdot+}$ et $\Phi_3\,C^+$ peuvent être conservées plusieurs mois dans ce solvant, et sont insensibles à la présence d'oxygène, tandis que le radical $Tc^{\cdot+}$ se dégrade en quelques jours au contact de l'air.

Les trois cations $Pn^{\cdot+}$, $Tc^{\cdot+}$ et $\Phi_3\,C^+$ sont oxydables électrochimiquement dans l'acide sulfurique concentré à une électrode de platine poli, suivant le processus monoélectronique simple (III) :



(III) $$\mathrm{ArH^+} - 1\,e^- \rightarrow \mathrm{ArH^{2+}}.$$

Par rapport à une électrode de référence au sulfate mercureux dans l'eau, les potentiels normaux de ces trois systèmes, calculés à partir des potentiels de demi-vague anodique, sont :



$$\mathrm{Pn^{\cdot+}/Pn^{2+}}: \quad E_0 = +\ 100 \pm 20\ \mathrm{mV},$$
$$\mathrm{Tc^{\cdot+}/Tc^{2+}}: \quad E_0 = +\ 100 \pm 20\ \mathrm{mV},$$
$$\Phi_3\,\mathrm{C^+}/\Phi_3\,\mathrm{C^{\cdot 2+}}: \quad E_0 = +\ 1100 \pm 20\ \mathrm{mV}.$$

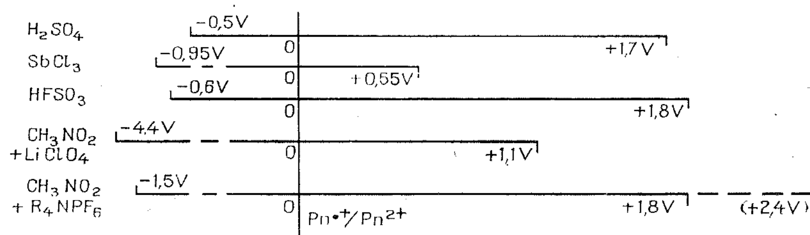
Le radical $\Phi_3\,C^{\cdot 2+}$ est instable, tandis que les espèces Pn^{2+} et Tc^{2+} sont suffisamment stables pour que l'on puisse réaliser leur réduction

en voltamétrie cyclique. Cependant le cation Pn^{2+} (soit $C_{20}H_{12}^{2+}$) se dismute en quelques minutes avec formation du radical $Pn^{\cdot+}$ et d'une forme quinonique, vraisemblablement la 3.10-pérylènequinone ([15]). La réaction globale serait donc :



$$5\,C_{20}H_{12}^{2+} + \underset{\text{Solvant}}{(2\,H_3O^+ + 8\,HSO_4^-)} \rightarrow 4\,C_{20}H_{12}^{\cdot+} + C_{20}H_{10}O_2 + \underset{\text{Solvant}}{8\,H_2SO_4}.$$

La forme quinonique $C_{20}H_{10}O_2$ est elle-même réductible en une forme hydroquinonique. La réaction électrochimique est réversible à une électrode de platine poli; son potentiel normal, calculé à partir du potentiel de demi-vague cathodique, se situe 100 mV au-dessous de celui du système $Pn^{\cdot+}/Pn^{2+}$, soit $E_0 = 0 \pm 20$ mV.



Comparaison des domaines d'électroactivité de quelques solvants en utilisant le système $Pn^{\cdot+}/Pn^{2+}$ comme référence de potentiel (électrode de platine poli).

L'oxydation du radical $Pn^{\cdot+}$ est également réalisable chimiquement à l'aide d'un oxydant tel que le cérium (IV), qui permet d'obtenir quantitativement la 3.10-pérylènequinone.

Si l'on admet que le système $Pn^{\cdot+}/Pn^{2+}$ constitue une référence de potentiel indépendante du solvant [([3]), ([4])], on peut comparer les domaines d'électroactivité de l'acide sulfurique concentré et de trois autres solvants difficilement oxydables (*fig.*) : le trichlorure d'antimoine fondu à 100°C ([3]), l'acide fluorosulfurique ([16]), et le nitrométhane en présence de divers électrolytes supports [([17]), ([18])].

Il apparaît ainsi que l'acide sulfurique concentré permet d'atteindre des valeurs très élevées de potentiel, donc de réaliser des oxydations impossibles dans la plupart des autres solvants. C'est de plus un produit commercial courant d'un emploi plus commode que l'acide fluorosulfurique ou le nitrométhane.

(*) Séance du 14 février 1972.

(1) M. E. Peover, *Electroanalytical Chemistry*, vol. 2, éd. A. J. Bard, Dekker, New York, 1967, chap. 1.

(2) D. Bauer, J. P. Beck et P. Texier, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1335; D. Bauer et J. P. Beck, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, (7), p. 2770.

(3) J. P. Beck, *Thèse*, Paris, 1971.
(4) J. P. Beck et D. Bauer (à paraître).
(5) Y. Yokozawa et I. Miyashita, *J. Chem. Phys.*, 25, 1956, p. 796.
(6) S. I. Weissman, E. de Boer et J. J. Conradi, J. *Chem. Phys.*, 26, 1957, p. 963.
(7) A. Carrington, F. Dravnieks et M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 947.
(8) V. Gold et F. L. Tye, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 2172.
(9) G. J. Hoijtink et W. P. Weijland, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 76, 1957, p. 836.
(10) W. H. Lee, *The Chemistry of Non-Aqueous Solvents*, vol. 2 : *Acidic and Basic Solvents*, éd. J. J. Lagowski, Academic Press, New York, 1967, p. 99.
(11) F. Coussemant, M. Hellin et B. Torck, *Les fonctions d'acidité et leur utilisation en catalyse acido-basique*, Gordon et Breach, Paris, 1969.
(12) M. Liler, *Reaction Mechanisms in Sulphuric Acid*, Academic Press, London, 1971.
(13) G. Charlot et B. Tremillon *Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus*, Gauthier-Villars, Paris. 1963, p. 242.
(14) W. I. Aalbersberg, G. J. Hoijtink, E. L. Mackor et W. P. Weijland, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 3049.
(15) C. V. Ristagno et H. J. Shine, *J. Org. Chem.* (à paraître).
(16) G. Adhami, *Thèse*, Paris, 1972.
(17) G. Cauquis et D. Serve, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1966, p. 302; A. Foucault, Communication personnelle.
(18) J. Badoz-Lambling et J. C. Bardin, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1647.

Mme D. B. :
Laboratoire de Chimie analytique,
E. S. P. C. I.,
10, *rue Vauquelin,*
75-*Paris,* 5e;

M. M. B. :
Société Péchiney-Ugine-Kuhlmann,
23, *rue Balzac,*
75-*Paris,* 8e.

CHIMIE DES COMPLEXES. — *Comparaison des stabilités des complexes de l'argent avec la pyridine et ses dérivés mono et diméthylsubstitués.* Note (*) de MM. Étienne M'Foundou, Kouassi Houngbossa et Guy Berthon, présentée par M. Paul Laffitte.

Dans le cadre d'une étude générale de l'influence de la structure de divers coordinats organiques sur la stabilité de leurs complexes avec les métaux de transition [(1), (2), (3)], nous comparons ici les constantes d'équilibre de ceux qu'engendre l'ion argent avec la pyridine, les 2.3.4-picolines et les 2,3-2,4-2,5-2,6-3,4-3,5-lutidines.

Les résultats manifestent une règle d'additivité des effets électriques du groupement substituant et confirment le parallélisme entre basicité et stabilité, déjà observé par de précédents auteurs sur les complexes du zinc avec des dérivés de la pyridine (4).

Les constantes de stabilité des complexes de l'argent avec la pyridine et quelques-uns de ses dérivés monométhylsubstitués ont déjà été déterminées par de précédents auteurs [(5), (6)].

Par ailleurs, les constantes de protonation de certains dérivés mono et diméthylsubstitués ont aussi été obtenues et interprétées en fonction de la position du groupement substituant [(7), (8)].

Ces diverses données antérieures sur la protonation et la complexation à l'argent de tels coordinats étant cependant incomplètes, il nous a paru utile de reprendre et d'étendre, dans des conditions de milieu uniforme, l'étude de l'ensemble des dérivés mono et diméthylsubstitués de la pyridine, afin de pouvoir non seulement comparer mutuellement les constantes de stabilité des complexes de l'argent avec ces coordinats, mais encore d'en interpréter les variations selon les constantes de protonation correspondantes.

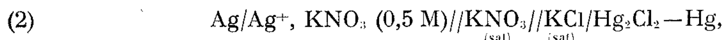
Résultats. — Nos expériences ont été effectuées à 25°C, en solution aqueuse de nitrate de potassium 0,5 M. Avant d'étudier la complexation de l'argent, il a été procédé au dosage des coordinats (de provenance « Koch-Light » ou « Aldrich », qualité pour analyses) par de l'acide nitrique 0,1 N ainsi qu'à la détermination simultanée de leurs constantes de protonation K. Ces mesures ont été faites au moyen de cellules du type :



(1) $E - V/H^+, AH^+, A, KNO_3\ (0{,}5\ M)//\underset{(sat)}{KNO_3}//\underset{(sat)}{KCl}/Hg_2Cl_2 - Hg,$

A y représentant la substance à doser.

Les expériences relatives à la complexation de l'argent ont ensuite mis en œuvre des couples de cellules de type :



(2) $Ag/Ag^+, KNO_3\ (0{,}5\ M)//\underset{(sat)}{KNO_3}//\underset{(sat)}{KCl}/Hg_2Cl_2 - Hg,$



(3) $Ag/AgA^+, AgA_2^+, A, KNO_3\ (0{,}5\ M)//\underset{(sat)}{KNO_3}//\underset{(sat)}{KCl}/Hg_2Cl_2 - Hg,$

où les concentrations initiales d'ion Ag^+, identiques dans (2) et (3), ont été maintenues négligeables en regard de celles des coordinats successivement considérés; C_{Ag} a été en effet de l'ordre de 10^{-5} M, tandis que C_A a varié entre 2.10^{-3} M et 10^{-1} M environ.

Les écarts ε entre tensions réversibles respectivement mesurées avec (2) et (3) obéissent à la relation

$$\exp(\varepsilon F/RT) = \sum_{0}^{N} \beta_n [A]^n, \tag{4}$$

où [A] représente la concentration en coordinat à l'équilibre et les β_n les constantes globales de stabilité des complexes d'argent ici étudiés. L'application de la méthode de Leden aux couples de données {ε, [A]} a enfin fourni les valeurs numériques de ces dernières, que consigne sous forme logarithmique le tableau ci-après, conjointement aux constantes de protonation log K déterminées précédemment.

TABLEAU

Constantes d'équilibres de protonation et de complexation à l'argent de la pyridine et de ses dérivés mono et diméthyl-substitués
(Force ionique : KNO_3, 0,5 M; μ = 25°C).

Coordinat	log K	log K (est.)	log β_1	log β_1 (est.)	log β_2	log β_2 (est.)
Pyridine..........	5,48	–	2,06	–	4,18	–
2-picoline..........	6,13	–	2,33	–	4,66	–
3-picoline..........	6,02	–	2,25	–	4,48	–
4-picoline..........	6,17	–	2,18	–	4,64	–
2,3-lutidine.........	6,90	(6,67)	2,45	(2,52)	4,78	(4,96)
2,4-lutidine.........	6,97	(6,82)	2,54	(2,45)	5,07	(5,12)
2,5-lutidine.........	6,73	(6,67)	2,56	(2,52)	4,91	(4,96)
2,6-lutidine.........	7,05	(6,78)	2,68	(2,60)	5,06	(5,14)
3,4-lutidine.........	6,80	(6,71)	2,43	(2,37)	4,85	(4,94)
3,5-lutidine.........	6,39	(6,56)	2,36	(2,44)	4,66	(4,78)

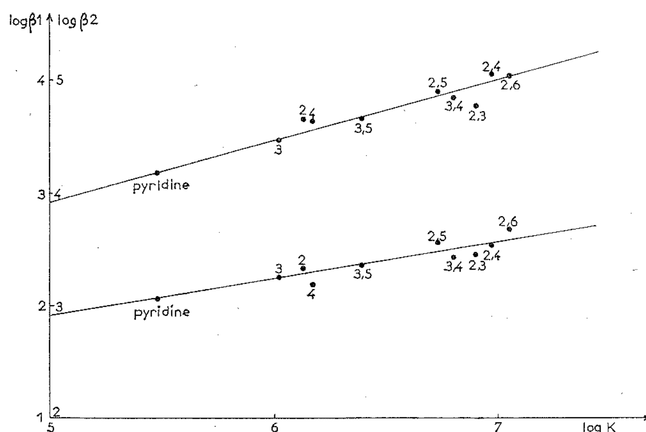
En se basant sur la reproductibilité de telles expériences, la précision absolue peut être évaluée à ± 0,01 pour log K et à ±0,02 pour log β_1 et log β_2.

Discussion. — La plupart des constantes de protonation de ces composés ayant déjà été déterminées et discutées par de précédents auteurs [(7), (8)], nous ne reviendrons pas directement sur cette question.

Il est néanmoins intéressant, avant la discussion des effets de substitution sur la stabilité des complexes, d'examiner les relations possibles entre constantes log β_1, log β_2 et constantes log K : le graphe représenté

dans la figure ci-dessous exprime les premières (en ordonnée) en fonction des secondes (en abscisse) et fait effectivement apparaître une variation sensiblement linéaire, compte tenu des incertitudes expérimentales.

Cette constatation signifie que les effets du groupement substituant sur la stabilité des complexes d'argent sont, en première approximation, dans l'ordre de ceux enregistrés dans la variation des constantes de protonation, fait qui avait déjà été observé sur des complexes du zinc avec d'autres dérivés de la pyridine ([4]).



Relation entre stabilité des complexes de l'argent (log β_1, log β_2) et basicité (log K) des coordinats correspondants (les numéros affectant les points expérimentaux indiquent la position du groupement substituant $-CH_3$ dans le dérivé de la pyridine considéré).

On constate ainsi que les effets inductif + I et mésomère + M exercés par le groupement $-CH_3$ en position 2 ou 4 sont sensiblement identiques (excepté quant à la constante log β_1, anormalement basse pour la 4-picoline) et supérieurs à ceux provoqués par le même substituant en position 3. On peut donc conclure, comme dans le cas de la protonation ([8]), à l'absence d'effet stérique de $-CH_3$ en position 2 vis-à-vis de l'approche de l'ion Ag^+. Ceci est d'ailleurs confirmé ensuite par le fait que les complexes les plus stables sont formés par la 2,6-lutidine, de sorte qu'on observe alors un effet sensiblement double de celui causé par le groupement méthyle en position 2.

Comparons donc, comme l'avaient d'ailleurs fait certains auteurs pour les enthalpies libres de protonation de tels dérivés étudiés dans des conditions différentes ([7]), les valeurs expérimentales directes des constantes log K, log β_1, log β_2 propres aux lutidines, à celles estimées à partir des picolines, en tenant compte des effets reconnus du groupement CH_3.

D'une manière générale, les constantes que confronte le tableau précédent sont voisines, ce qui justifie l'extension de la règle d'additivité des effets de substitution, déjà proposée pour la protonation par de précédents auteurs (7).

Une exception nous paraît cependant significative : l'addition des effets provoqués par la présence du groupement méthyle en position 2 et en position 3 satisfait mal aux constantes obtenues pour la 2,3-lutidine, mais permet par contre de retrouver fidèlement celles de la 2,5-lutidine.

Bien qu'il soit exclu, d'après la précédente interprétation, que l'approche des cations vers l'atome d'azote puisse être directement entravée par effet stérique, il convient de déduire de l'observation ci-dessus que le voisinage de deux groupements CH_3 en position 2,3, en empêchant leurs rotations autours de leurs axes respectifs, occasionne soit dans la molécule, soit dans ses interactions avec le milieu, un autre type d'encombrement, tendant à favoriser la protonation mais à défavoriser la complexation de l'argent.

Un tel effet se manifeste vraisemblablement aussi dans le cas de la 3,4-lutidine, bien qu'à un degré moindre, dont la confirmation expérimentale solliciterait dès lors une précision accrue.

Il apparaît pour conclure, que la seule considération des enthalpies libres est insuffisante pour systématiser les effets structuraux; la distinction entre termes enthalpique et entropique, que nous comptons donc entreprendre, élucidera probablement mieux cette question.

(*) Séance du 14 février 1972.

(1) O. Enea, K. Houngbossa et G. Berthon, *Electrochim. Acta* (sous presse).
(2) G. Berthon, O. Enea et K. Houngbossa, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1140.
(3) Y. Bokra et G. Berthon, *J. Chim. Phys.* (sous presse).
(4) A. G. Desai et M. Kabadi, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28, 1966, p. 1279.
(5) R. J. Bruelhman et F. H. V. Vervoek, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 1401.
(6) R. K. Murman et F. Basolo, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 3484.
(7) C. T. Mortimer et K. L. Laidler, *Trans. Farad. Soc.*, 55, 1959, p. 1731.
(8) L. Sacconi, P. Paoletti et M. Ciampolini, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 3831.

Laboratoire
de Thermodynamique chimique
et Électrochimie,
40, *avenue du Recteur-Pineau,*
86-*Poitiers, Vienne.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur la nature de divers types de défauts observés dans des monocristaux d'alliages* Fe-Al *ordonnés de type* L 2_0. Note (*) de MM. **Jacques Lévy** et **Jean Rieu**, présentée par M. Georges Chaudron.

La comparaison entre les dislocations introduites dans un monocristal d'alliage Fe-Al ordonné de type L 2_0 par compression le long d'un axe ⟨ 001 ⟩ et les défauts linéaires qui apparaissent après un traitement thermique approprié montre qu'il s'agit de défauts de nature différente : les premiers ont un vecteur de Burgers porté par ⟨ 111 ⟩ alors que les seconds ont un vecteur de Burgers porté par ⟨ 001 ⟩.

Des échantillons d'alliages Fe-Al à 40 at. % d'aluminium, de structure ordonnée L 2_0 trempés à l'huile depuis 950°C subissent, au cours d'un revenu de 2 h à 450°C, une importante contraction. Les mesures du paramètre cristallin et la dilatométrie nous ont conduits à admettre qu'il existe dans l'alliage trempé une forte proportion — pouvant atteindre 0,2 % — de lacunes en sursaturation et que ces lacunes s'éliminent au cours du maintien à 450°C [(1), (2)].

Nous avons cherché à élucider le mécanisme d'élimination des lacunes en utilisant la microscopie électronique par transmission. Alors que les échantillons, à l'état recuit, ne contiennent qu'une faible densité de dislocations, à l'état trempé et à l'état revenu, on observe un grand nombre de défauts dont l'aspect est très différent des dislocations introduites par déformation plastique d'échantillons recuits.

Des monocristaux orientés d'alliage Fe-Al dont la teneur en aluminium est voisine de 40 at. % ont été préparés suivant une méthode de solidification contrôlée à partir d'un germe orienté (2). Des plaquettes de 3 mm d'épaisseur et de forme sensiblement rectangulaire de 20×10 mm² ont été découpées perpendiculairement à l'axe ⟨ 001 ⟩. Certaines subissent une compression d'environ 3 % à la température ambiante. D'autres sont trempées à l'huile depuis 950°C. Parmi les éprouvettes trempées,

EXPLICATION DES PLANCHES

Planche I

Fig. 1. — Lame mince de plan $(0\bar{1}1)$ découpée dans un monocristal de Fe-Al ayant subi une compression de 3 % à la température ambiante. Remarquer la présence de dislocations parallèles aux quatre directions ⟨ 111 ⟩ etles effets de contraste auxquels elles donnent lieu.

Fig. 2. — Lame mince de plan [001] découpée dans un monocristal d'axe [001] trempé à l'huile à partir de 950°C.

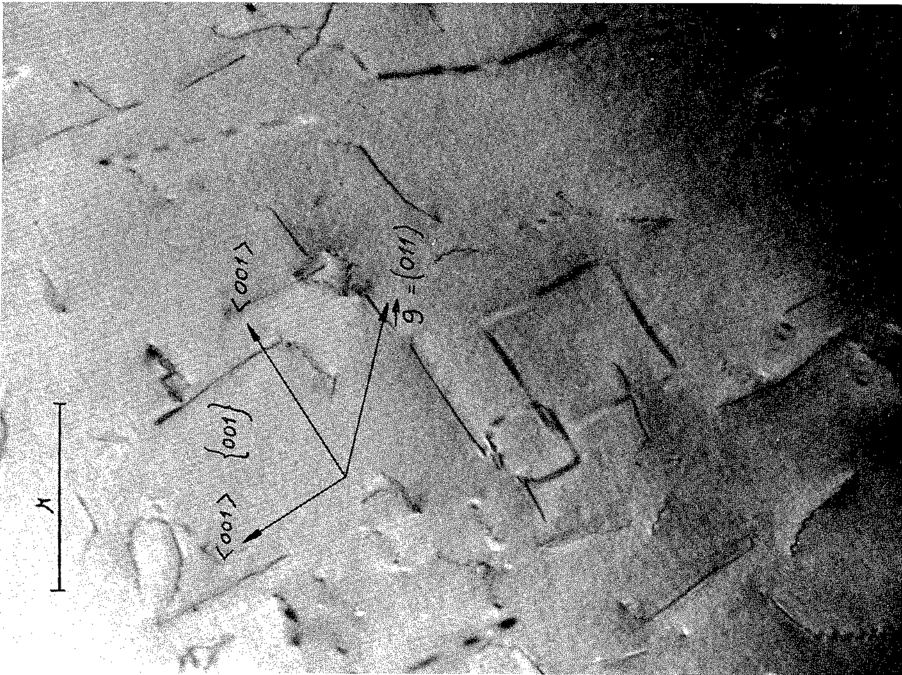


Fig. 2

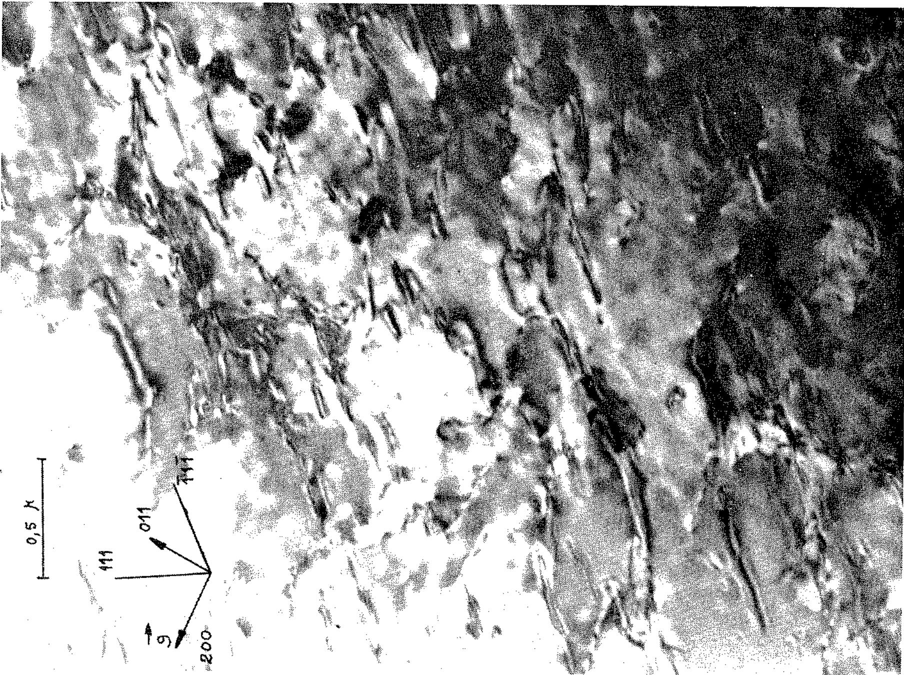


Fig. 1

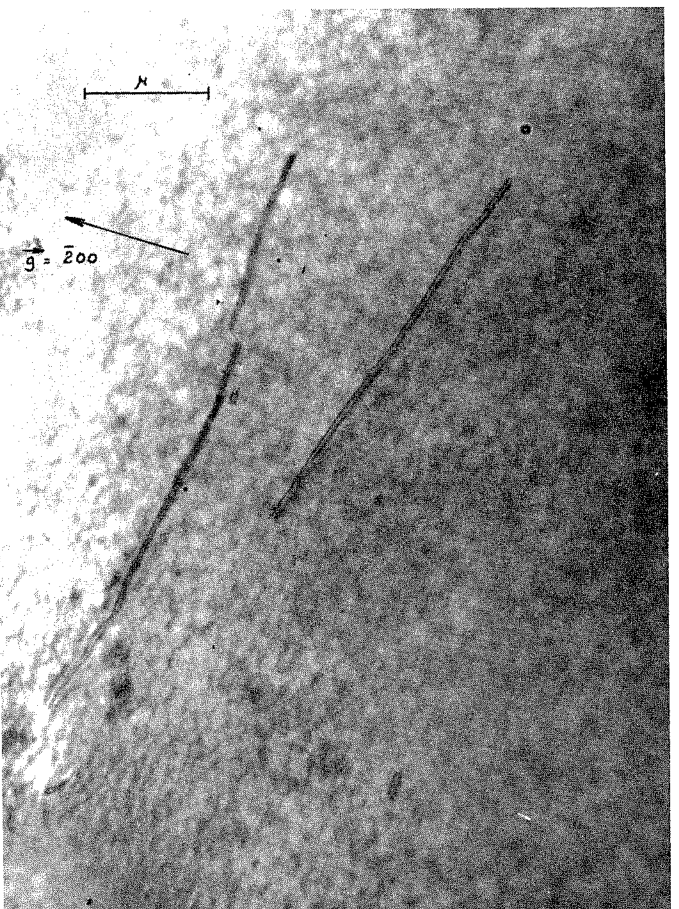


Fig. 3

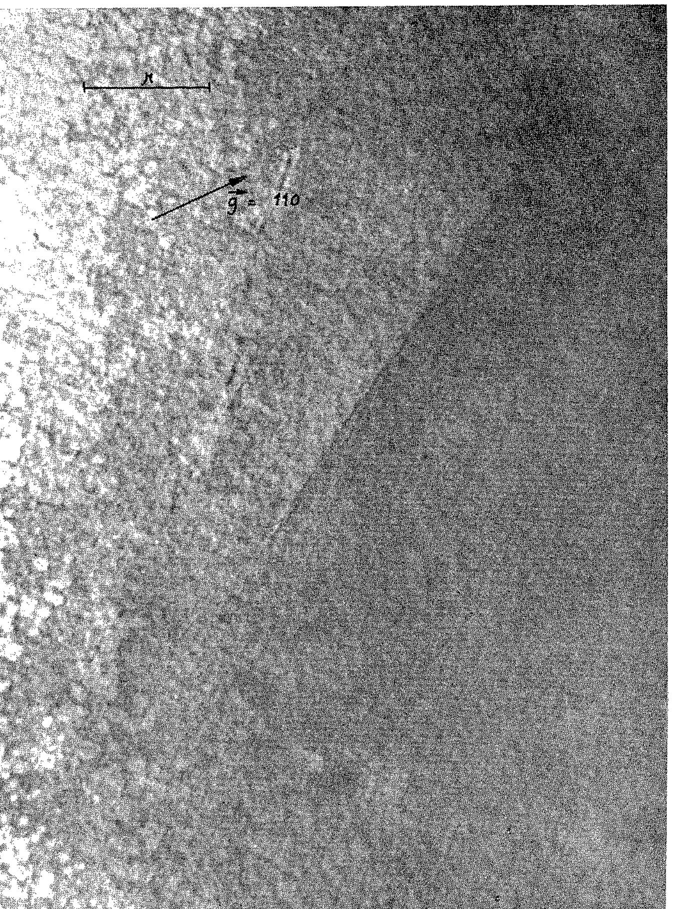


Fig. 4

Planche II

Fig. 3. — Aspects d'un défaut dû aux traitements thermiques parallèle à [020] observé dans des conditions de Bragg différentes. $\vec{g} = 200$.

Fig. 4. — Même défaut que sur la figure 3. $\vec{g} = 110$.

certaines sont soumises à un revenu de 2 h à 450°C. Des lames minces orientées parallèlement à ⟨001⟩ sont découpées dans ces échantillons massifs par une méthode de sciage et de polissage électrolytique ([3]).

Le contraste des dislocations dans les alliages ordonnés ([4]) et dans les substances presentant une forte anisotropie élastique ([5]) pose de délicats problèmes d'interprétation. L'alliage étudié entre dans cette catégorie. En effet, des mesures de module de Young sur monocristaux orientés ont donné les valeurs suivantes :

$E_{001} = 10\,000$ daN/mm², $E_{011} = 19\,000$ daN/mm² et $E_{111} = 28\,000$ daN/mm² ([2]).

Or il est démontré [([6]), ([7])], sur le laiton β, que la seule anisotropie élastique peut donner lieu, indépendamment de toute hypothèse sur la valeur de l'énergie de paroi d'antiphase, à des images doubles ou pointillées ou les deux à la fois, correspondant à des défauts rectilignes pouvant présenter de brusques changements de direction. Nos observations sur l'alliage Fe-Al considéré étant très semblables à celle faites sur le laiton β, il est possible d'interpréter les images des dislocations observées sur les échantillons comprimés (*fig.* 1) comme celles des dislocations-vis de vecteur de Burgers porté par ⟨111⟩. L'étude des systèmes de glissement possibles dans cet alliage par essais de cisaillement sur monocristaux ([8]) semble confirmer cette interprétation. Nous ne pouvons pas toutefois décider si elles sont ou non dissociées comme il a été suggéré ([9]). Il faut remarquer, par ailleurs, sur cet alliage, l'extrême sensibilité du contraste de ces défauts à l'écart à la position de Bragg.

Après traitements thermiques, les défauts qui apparaissent sont tous parallèles à ⟨001⟩ : on peut ainsi observer des configurations polygonales (carrés, L), des lignes isolées ou en paire, de longueur très variables (*fig.* 2). La densité et la forme de ces défauts ne varient pas beaucoup au cours du revenu à 450°C : il semble toutefois que la densité de ces défauts soit un peu plus élevée après trempe et revenu qu'après trempe. Le contraste est sensiblement différent de celui des dislocations précédentes : lorsque l'échantillon est placé en position de Bragg sur un vecteur $\vec{g}$ de type ⟨002⟩ perpendiculaire à la ligne de défaut, celle-ci donne lieu à une image double (*fig.* 3). Lorsque $\vec{g}$ est parallèle à la ligne de défaut, il y a extinction

complète. Par contre si $\vec{g}$ est de type $\langle 110 \rangle$, on observe une image simple (*fig.* 4). Enfin, pour des taches de diffraction d'ordre supérieur, des images doubles, voires quadruples peuvent apparaître. En considérant que la formation de ces défauts est liée à l'élimination des lacunes, l'hypothèse peut être émise qu'il s'agirait de dipoles très allongés formés de dislocations-coins de vecteur de Burgers $\langle 001 \rangle$. Pendant la trempe, un grand nombre de lacunes a déjà été éliminé et a formé ces défauts : leur nombre et leur configuration changent assez peu au cours du revenu ultérieur pendant lequel les lacunes en sursaturation s'éliminent.

Nous nous proposons de préciser expérimentalement la validité de l'hypothèse précédente et de tenter d'établir un lien quantitatif entre ces observations et les phénomènes qui les accompagnent (variations dimensionnelles et évolution des propriétés mécaniques).

(*) Séance du 7 février 1972.

(1) J. Rieu et C. Goux, *Mém. Scient. Rev. Mét.*, 66, 1969, p. 869.
(2) J. Rieu, *Thèse*, Faculté des Sciences de Paris, 1969.
(3) J. Lévy et C. Goux, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 697.
(4) W. Bell, W. R. Roser et G. Thomas, *Acta Met.*, 11, 1964, p. 1247.
(5) J. D. Eshelby, W. T. Read et W. Shockley, *Acta Met.*, 1, 1953, p. 251.
(6) R. C. Crawford et D. R. Miller, *Phil. Mag.*, 1966, p. 1071.
(7) A. K. Head, M. H. Loretto et P. Humble, *Phys. Stat. Sol.*, 20, 1967, p. 505 et 521.
(8) M. Paliard et J. Rieu (non publié).
(9) P. Morgand, P. Mouturat et G. Sainfort, *Acta Met.*, 16, 1968, p. 867.

École des Mines de Saint-Étienne,
158 bis, cours Fauriel,
42-Saint-Étienne, Loire.

MÉTALLURGIE-PHYSIQUE. — *Étude micrographique de la taille des dendrites de* Al *et* Al_2Cu *à leur naissance dans un liquide de composition voisine de l'eutectique.* Note (*) de MM. **Georges Pflieger** et **Francis Durand**, présentée par M. Georges Chaudron.

Par une modification locale de composition en cours de solidification verticale, nous formons des dendrites $CuAl_2$ (ou Al) dont les premiers stades sont mis en évidence. Elles croissent sur le front eutectique/liquide, à partir de la lamelle eutectique correspondante, dans l'axe d'un défaut lamellaire. Celui-ci n'affecte que deux ou trois distances lamellaires dans leur voisinage.

Dans une Note précédente [1] nous avons publié le tracé de la zone couplée de l'eutectique Al-Al_2Cu, c'est-à-dire les conditions de croissance (gradient thermique G dans le liquide, vitesse V de solidification) pour lesquelles un écart $C_0 - C_E$ à la composition eutectique donne naissance à des dendrites.



Fig. 1

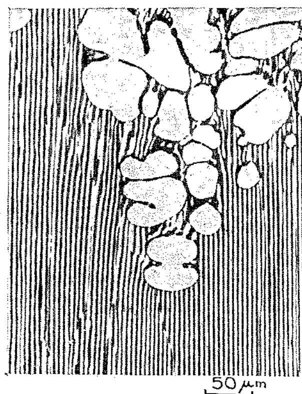


Fig. 3

Fig. 1. — Section longitudinale d'un début de dendrite de Al_2Cu.
Fig. 3. — Section longitudinale d'un début de dendrite de Al.

Dans le cas de l'eutectique Pb-Sn, Mollard et Flemings [2] ont transposé à ce phénomène le critère de surfusion constitutionnelle bien connu [3]; plus récemment Cline [4] a précisé certains termes du critère en examinant l'influence d'une perturbation de la forme générale de l'interface solide/liquide sur le champ de concentrations et le champ de températures dans le liquide : ces auteurs traitent la naissance des dendrites sur le front eutectique comme la conséquence d'une perturbation de ce front auquel le rejet du soluté excédentaire communique une courbure.

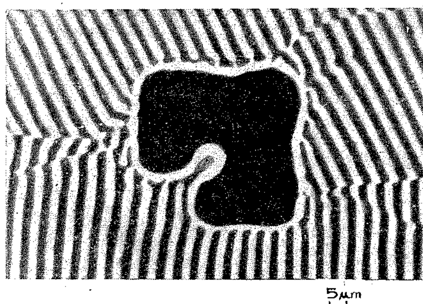


Fig. 2 *a*

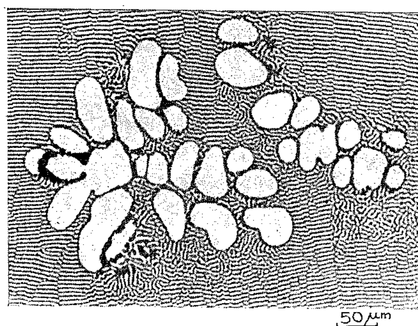


Fig. 4 *a*

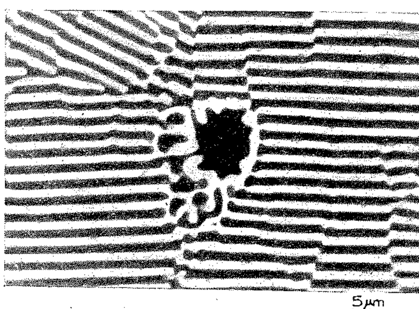


Fig. 2 *b*

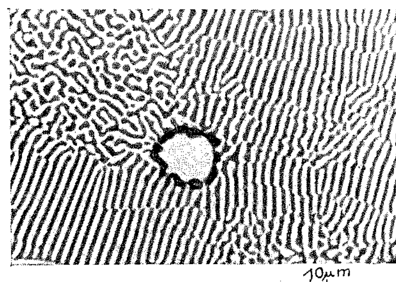


Fig. 4 *b*

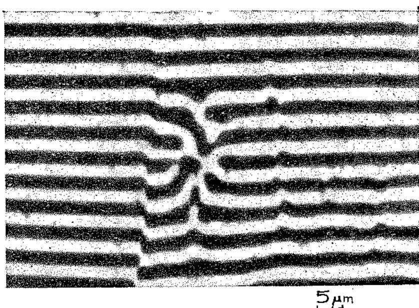


Fig. 2 *c*

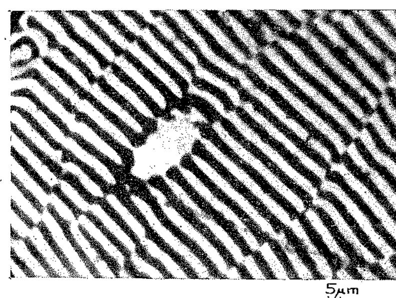


Fig. 4 *c*

Fig. 2 *a*, 2 *b* et 2 *c*. — Sections transversales successives d'une dendrite de Al_2Cu.
Fig. 4 *a*, 4 *b* et 4 *c*. — Sections transversales successives d'une dendrite de Al.

Nous présentons ici une série d'expériences qui précisent les dimensions respectives des lamelles eutectiques et de l'extrémité d'une dendrite à la naissance de cette dernière.

Technique expérimentale. — Un alliage Al-Al_2Cu de composition strictement eutectique est solidifié unidirectionnellement de bas en haut en un barreau de diamètre 10 mm. La technique expérimentale est celle décrite dans la référence (1).

A cet échantillon en cours de solidification, nous rajoutons dans le liquide un petit morceau de cuivre ou d'aluminium en quantité calculée de telle sorte que la nouvelle composition de l'alliage sorte des limites de la région couplée. Le rapport G/V reste constant. La structure de croissance devient alors dendritique. L'échantillon final se compose de deux parties : la première lamellaire et la deuxième à structure dendritique. A la limite entre ces deux parties, par une observation de la section longitudinale (*fig.* 1), nous choisissons une ou plusieurs dendrites et nous localisons l'endroit de leur formation.

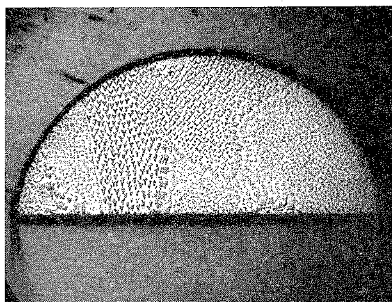


Fig. 5. — Section transversale de la moitié d'un échantillon montrant plusieurs grains composites.

L'évolution de leur croissance est mise en évidence à l'aide de sections transversales à différentes profondeurs obtenues par une succession de polissages et de micrographies. Les figures 2 *a*, 2 *b* et 2 *c* montrent trois stades successifs d'une dendrite de Al_2Cu. La première représente une section transversale de la dendrite en cours de croissance; son côté mesure 50 μ m; sur la figure suivante ses dimensions ont diminué pour atteindre une taille du même ordre que la lamelle. La troisième photo montre que la dendrite se situe au centre d'un défaut lamellaire où elle semble avoir pris naissance.

Pour les dendrites d'aluminium les observations sont moins nettes par suite de leur forme moins prismatique (*fig.* 3). Les figures 4 *a*, 4 *b* et 4 *c* présentent les sections transversales correspondant à des polissages successifs. La figure 4 *c* donne la plus petite section que nous ayons pu mettre en évidence pour cette dendrite, car au polissage ultérieur toute trace en avait disparu.

Discussion et conclusion. — La formation d'une dendrite ne provoque pas la formation d'un nouveau grain eutectique. En effet, sur les coupes de nos échantillons, nous constatons que pratiquement chaque grain eutectique donne un grain composite de même orientation (*fig.* 5). Ce fait rend très improbable une germination des dendrites dans le liquide

en avant du front eutectique/liquide. Les dendrites se forment donc à partir de ce front et croissent comme une protubérance.

La naissance de la dendrite Al_2Cu est accompagnée sur le front par un défaut particulier : sur la figure 2 *c*, les lamelles sont déformées par le pincement de cinq couples de lamelles en un seul. La dendrite Al (*fig.* 4 *c*) est née à la convergence de trois fautes lamellaires. Dans un cas comme dans l'autre l'absence de courbure à longue distance met en évidence que la perturbation apportée au front eutectique/liquide par la naissance de la dendrite est certainement très localisée.

(*) Séance du 7 février 1972.

(1) G. Pflieger et F. Durand, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1544.
(2) F. R. Mollard et M. C. Flemings, *Trans. Met. Soc. A. I. M. E.*, 239, 1967, p. 1534.
(3) W. A. Tiller, K. A. Jackson, J. W. Rutter et B. Chalmers, *Acta Met.*, 1, 1963, p. 428.
(4) H. E. Cline, *Trans. Met. Soc. A. I. M. E.*, 242, 1968, p. 1613.

Laboratoire
de Thermodynamique et Physicochimie
métallurgiques,
associé au C. N. R. S.,
E. N. S.
d'Électrochimie et d'Électrométallurgie,
Domaine Universitaire,
38-Saint-Martin d'Hères,
Isère.

CRISTALLOCHIMIE. — *Polymorphisme du chlorate de sodium.*
Note (*) de Mlle **Paulette Meyer**, présentée par M. André Guinier.

Mise en évidence de trois phases du chlorate de sodium. L'une est instable à température ambiante, les deux autres sont obtenues par solidification du liquide.

A température ordinaire, la phase stable du chlorate de sodium est cubique, de groupe spatial P_{2_13} ($a = 6{,}57$ Å, 4 molécules par maille). Nous l'appellerons phase I.

Par cristallisation de la solution, il peut se produire, dans des conditions bien particulières que nous définissons dans un autre Mémoire, une phase très instable (phase IV), qui se transforme spontanément, ou au moindre contact, en phase I. Les cristaux de la phase IV ne peuvent dépasser quelques microns, taille au-delà de laquelle ils se transforment en phase I. Grâce à la méthode mise au point par M. Regourd [1], nous avons pu déterminer que son réseau est monoclinique à base centrée ($a = 13{,}3$ Å, $b = 10{,}8$ Å, $c = 12{,}5$ Å, $\beta = 100°$) et que cette maille contient 24 molécules. Nous n'avons, pour le moment, pas d'autres renseignements sur la structure étant donné les difficultés de l'étude de cette phase très instable et ne donnant que des cristaux très petits.

D'autre part, par solidification du liquide, nous avons observé, en plus de la phase stable I, par observation au microscope polarisant, deux autres phases II et III.

Toutes nos observations et les différents changements de phase sont compatibles avec un schéma d'enthalpies libres représenté sur la figure 1, où sont reportées les différentes transitions que nous avons réalisées.

1. Quand on chauffe la forme stable I, elle fond à 262°C.

2. Si on refroidit le liquide, on constate que, même sans précautions spéciales, la surfusion est facile, l'état liquide pouvant subsister jusqu'aux environs de 230°C. La phase qui cristallise alors est la phase I (*fig.* 1, transition *a*).

3. C'est quand on réussit à faire cesser la surfusion à une température supérieure, par un refroidissement brusque en un point de la préparation, que l'on observe les phases nouvelles que nous avons annoncées.

a. Si la cristallisation a lieu entre 255 et 260°C (transition *b*), on obtient la phase III, biréfringente, toujours sous forme de domaines maclés. Cependant, nous avons réussi à obtenir un grain ne comprenant qu'une seule paire de cristaux maclés, dans le dispositif monté sur chambre de

Weissenberg mis au point par M. Renaud et R. Fourme [(2), (3)]. Les diagrammes nous ont donné les résultats suivants :

Réseau monoclinique, de paramètres $a = 8{,}78$ Å, $b = 5{,}17$ Å, $c = 6{,}83$ Å, $\beta = 109°$.

Les groupes spatiaux possibles sont : C_s^2, C_{2h}^4, C_{2h}^5.

Les deux cristaux sont maclés suivant le plan (001).

Le volume de la maille est le même que celui de la phase stable, donc le nombre de molécules est aussi 4. La structure de cette phase est en cours.

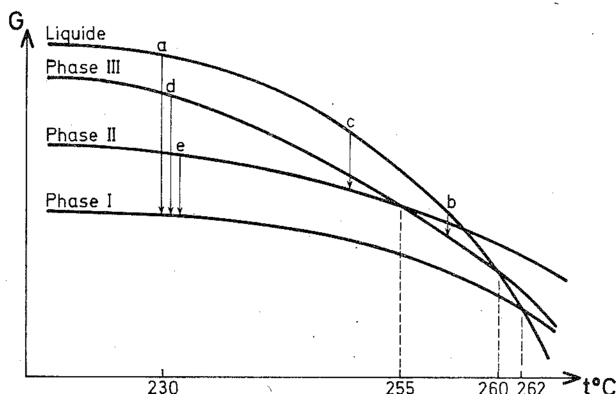


Fig. 1

b. Si la cristallisation se produit entre 255 et 230°C (transition *c*), on obtient une autre phase, la phase II, discernable au microscope à cause de sa moindre biréfringence. C'est la seule donnée que nous avons sur cette phase pour le moment.

Les transformations possibles entre les phases I, II et III sont les suivantes :

1° Les phases II et III, par refroidissement, donnent I aux environs de 230°C (transitions *d* et *e*).

2° La phase II, quand elle est réchauffée, se transforme en III à 255°C (même forme maclée que celle obtenue directement à partir du liquide) et la forme III, au chauffage, fond à 260°C. Mais la transformation inverse III → II n'est pas possible. La phase III par refroidissement, reste stable jusqu'à ce que, vers 230°C, elle se transforme en I.

3° La phase I ne subit aucune transformation avant la fusion à 262°C.

Ce comportement du chlorate de sodium met en évidence les difficultés considérables auxquelles se heurte l'étude de la structure de la phase II. En effet, la phase II n'a jamais pu être obtenue sous forme de cristal unique, mais la phase polycristalline est constituée de grains trop gros pour que les diagrammes de poudre soient utilisables.

(*) Séance du 14 février 1972.

(1) M. Regourd, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 87, 1964, p. 241-272.
(2) R. Fourme, *Diplôme d'Études Supérieures*, Faculté des Sciences de Paris, 1963.
(3) M. Renaud, *Thèse d'État*, Faculté des Sciences de Paris, 1968.

Laboratoire
de Physique des Solides d'Orsay,
Faculté des Sciences,
Bât. 510,
91-*Orsay, Essonne.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Détermination par les rayons X de la structure cristalline du triphénylméthane.* Note (*) de M. **Claude Riche** et Mme **Claudine Pascard-Billy**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Le triphénylméthane (tritane) cristallise dans le système orthorhombique, groupe spatial Pna 2_1. L'unité asymétrique contient deux molécules. La structure a été résolue par la méthode d'addition symbolique et la fonction des phases.

Le début de l'étude structurale de cette molécule remonte à 1960. La configuration du carbone central était encore un sujet de controverse.

Rappelons les premiers résultats cristallographiques ([1]) : le système est orthorhombique, et les dimensions de la maille sont : $a = 25,60$ Å, $b = 14,80$ Å et $c = 7,53$ Å. Il y a 8 molécules dans la maille. Le groupe spatial choisi est Pna 2_1; le groupe Pnam, correspondant aux mêmes extinctions ne peut convenir, le plan miroir étant perpendiculaire à l'axe court $\vec{c}$.

L'étude de la fonction de Patterson tridimensionnelle avait montré que le carbone central de chacune des deux molécules est bien tétraédrique. Mais dans cette structure non-centrosymétrique, sans atome lourd et avec 38 atomes dans l'unité asymétrique, seuls des résultats fragmentaires avaient pu être obtenus.

L'analyse structurale a été reprise par les méthodes directes. Nous avons calculé les facteurs de structure normalisés et appliqué la méthode d'addition symbolique de J. Karle et I. L. Karle ([2]). La détermination des valeurs numériques des phases symboliques a été faite en utilisant la fonction des phases ([3]).

L'ensemble de départ a été constitué par les phases suivantes :

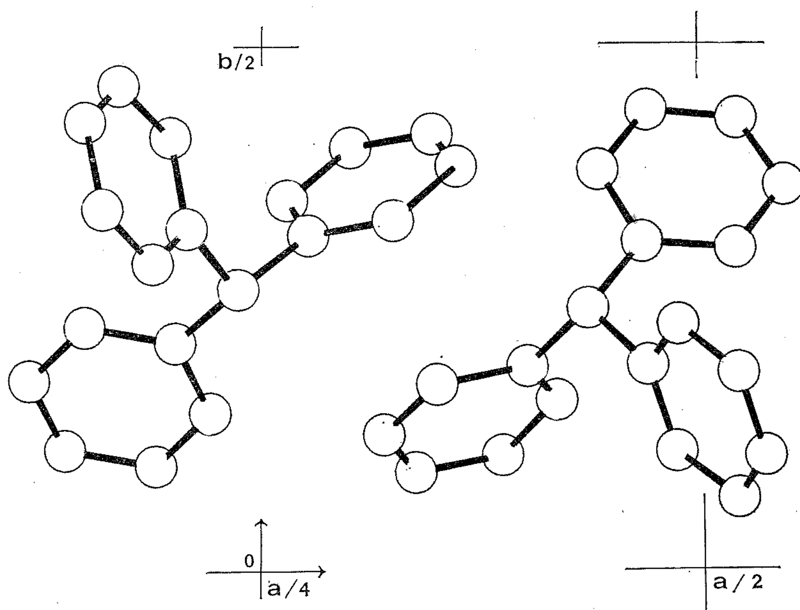
Tableau

h	k	l	E_H	φ_H	
15	9	0	3,73	0	Origine
19	9	0	3,50	0	Origine
3	2	1	2,17	0	Origine
16	8	0	3,55	a	Symboles
3	4	3	2,51	b	Symboles
3	9	4	2,48	c	Symboles
16	1	4	2,67	d	Symboles
3	15	0	2,64	e	Symboles

Dans le groupe spatial Pna 2_1, il faut choisir le sens du trièdre de référence, et, pour ce faire, nous avons restreint la variation de la phase

symbolique b aux trois valeurs : $\pi/4$, $\pi/2$ et $3\pi/4$; ce qui revient à fixer arbitrairement le signe d'un invariant de structure.

Les phases des symboles a et e ne peuvent prendre que les valeurs 0 ou π. En donnant aux symboles c et d toutes les valeurs de 0 à $7\pi/4$, par pas de $\pi/4$, le nombre de solutions possibles s'élève à 768.



Nous avons effectué deux cycles d'addition symbolique, et, à la fin de chaque cycle, nous avons calculé la fonction des phases correspondante. Pour chacune des valeurs 0 ou π des symboles a et e, et pour chaque valeur de b, la fonction des phases présente deux maximums, donnant ainsi aux phases symboliques c et d deux valeurs numériques probables. Le nombre de solutions possibles se réduit ainsi à 24. Parmi celles-ci, huit apparaissent comme plus probables et ont été affinées par la formule des tangentes de J. Karle et H. Hauptman ([4]). Les densités électroniques correspondant aux quatre meilleurs résultats ont été calculées, et sur l'une d'elles, on a pu dégager le squelette de trois phényles.

La structure obtenue est représentée sur la figure. Sur cette projection perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$, on voit que les deux molécules de l'unité asymétrique ont une position relative remarquable : elles se déduisent l'une de l'autre presque rigoureusement par un axe hélicoïdal d'ordre deux parallèle à l'axe $\vec{c}$ qui serait situé à $x/a = 1/3$ et $y/b = 0{,}270$. Ces deux molécules sont presque identiques et leurs cycles benzéniques sont

inclinés de façon à donner un aspect dextrogyre à la molécule. Dans la maille, les plans de glissement donnent de chacune de ces deux molécules une molécule énantiomère, c'est-à-dire une molécule lévogyre.

Les coordonnées atomiques et les facteurs de température isotrope des 38 atomes de carbone ont été affinés par la méthode des moindres carrés. A ce stade de l'affinement (R = 0,12), la molécule moyenne a les caractéristiques suivantes : l'angle au centre moyen du carbone central est de 112 ± 1°. Les pales de l'hélice sont inclinées de façon différente : 52, 32 et 32° pour la molécule A, 47, 37 et 22° pour la molécule B.

(*) Séance du 14 février 1972.

(1) C. Pascard-Billy, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3893.
(2) J. Karle et I. L. Karle, *Acta Cryst.*, 21, 1966, p. 849.
(3) C. Riche, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 396.
(4) J. Karle et H. Hauptman, *Acta Cryst.*, 9, 1956, p. 635.

Laboratoire de Cristallochimie,
Faculté des Sciences,
Tour 44,
11, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris,* 5e.
et
Laboratoire de Cristallochimie,
Institut de Chimie
des Substances naturelles,
C. N. R. S.,
91-*Gif-sur-Yvette,*
Essonne.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Le complexe thiocyanate de zirconium (IV), son utilisation comme indicateur de thiocyanate ou de zirconium (IV) libre.* Note (*) de Mlle **Suzanne Tribalat** et Mme **Louise Schriver**, présentée par M. Gaston Charlot.

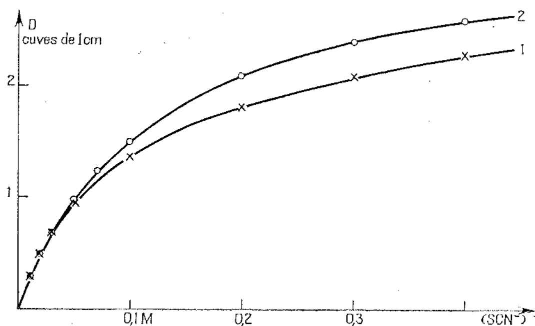
Par spectrophotométrie, nous avons déterminé la constante de formation d'un complexe Zr (IV)/SCN^- (11,5 ± 1 pour I = 3,5) puis utilisé la concentration de ce complexe comme indicateur de thiocyanate ou de zirconium libre. Nous avons ainsi confirmé nos conclusions antérieures sur la dimérisation des ions thiocyanate, retrouvé la constante d'acidité de l'acide thiocyanique (K_A = 7,5 ± 1 à I = 3,5), déterminé la constante de formation du complexe monochlorure de zirconium (0,3 ± 0,05 pour I = 3,5) et mis en évidence la trimérisation du zirconium (IV) à différentes acidités.

Bien qu'une méthode de séparation industrielle du zirconium et du hafnium soit basée sur l'extraction sélective du thiocyanate de hafnium par les solvants organiques [(1), (2)], il n'existe jusqu'à présent que peu de renseignements sur les complexes thiocyanate de ces deux éléments. Des valeurs ont été données pour la constante de formation d'un complexe 1-1 de Zr (IV) qui absorbe dans l'ultraviolet [(3), (4)] mais il n'a pas été tenu compte de la polymérisation importante du zirconium dans le milieu peu acide choisi. Nous nous sommes donc proposé de préciser la nature et la stabilité du ou des complexes de zirconium (IV) en solution aqueuse par une méthode spectrophotométrique, dans un domaine où seuls les ions monomères existent. Les résultats obtenus nous ont permis ensuite d'aborder l'étude de la polymérisation du zirconium et celle des complexes chlorure-zirconium.

Dans un grand domaine de longueur d'onde et pour des concentrations variables de zirconium et de thiocyanate, les courbes de la densité optique en fonction de la longueur d'onde sont affines; le maximum d'absorption est situé à 270 mμ. Comme, à cette longueur d'onde et aux conditions choisies, les absorptions du thiocyanate et du zirconium (IV) sont négligeables, la densité optique mesurée est directement proportionnelle à la concentration du complexe formé. La méthode des variations continues et celle des logarithmes limites indiquent l'existence d'un complexe de type 1-1.

Pour déterminer sa constante de formation, nous avons choisi la méthode utilisée par l'une de nous pour l'étude d'autres complexes [(5), (10)], en suivant les variations de la densité optique du complexe en fonction de la quantité de thiocyanate ajouté. La courbe $D = f(SCN^-)$ est représentée sur la figure pour $Zr = 3{,}56.10^{-4}$ M dans $HClO_4$ 3,5 N. Il n'a pas été possible d'augmenter la concentration du thiocyanate au-delà de 0,4 M par suite de la décomposition de l'acide thiocyanique [(6), (7)]. La réaction n'est pas quantitative, cependant, par approximations successives, on peut atteindre la constante de formation β' du complexe qui se

trouve égale à $8 \pm 0,2$ à l'acidité choisie, ceci en utilisant seulement la première partie de la courbe. En effet, nous constatons sur la figure que pour des valeurs de $SCN^- \geq 0,05$ M, la courbe théorique calculée à partir de cette valeur β' est au-dessus de la courbe expérimentale. Tout se passe comme si le thiocyanate ajouté n'était plus totalement sous la forme SCN^-. Or, dans un travail précédent concernant l'extraction de l'acide thiocyanique par la méthylisobutylcétone ([8]), nous avons conclu à la dimérisation des ions thiocyanate en milieu assez concentré. L'écart des courbes confirme



Variation de la densité optique du complexe
en fonction de la quantité de thiocyanate ajouté.
(1) Courbe expérimentale; (2) Courbe calculée à partir de $\beta' = 8$.

nos résultats précédents et permet de calculer une constante de dimérisation : $1,5 \pm 0,3$ à $I = 3,5$, résultat en bon accord avec celui trouvé par extraction $1,2 \pm 0,1$ à $I = 3$ ([9]), mais forcément moins précis.

La constante β' ($8 \pm 0,2$) a été déterminée en milieu fortement acide, milieu où l'acide thiocyanique n'est pas totalement dissocié; β' varie donc avec l'acidité du milieu suivant l'expression : $\beta' = \beta\,[1 + (H^+)/K_A]$, K_A étant la constante d'acidité de l'acide thiocyanique. A partir de la variation de β' avec l'acidité, nous avons déterminé graphiquement K_A et β à $I = 3,5$, la concentration du zirconium (IV) étant toujours choisie assez faible pour éviter la polymérisation. On obtient $\beta = 11,5 \pm 1$, $K_A = 7,5 \pm 1$. La valeur de K_A trouvée est en accord avec celles indiquées précédemment par l'une de nous [([10]), ([11])] : $K_A = 7 \pm 0,5$ à $I = 2$, $5 \pm 0,2$ à $I = 3$.

En terminant cette Note, nous prenons connaissance d'un travail récent ([12]) qui conclut à l'existence de plusieurs complexes thiocyanate de zirconium en solution aqueuse, le premier complexe ayant la constante de formation que nous avons trouvée nous-mêmes. Nos résultats sont incompatibles avec l'hypothèse d'un deuxième complexe pour lequel β_2 serait 215 ± 10, aussi pensons-nous que l'existence de complexes supérieurs stables doit être mise en doute. Nous concluons que, lorsque la concentration du thiocyanate ne dépasse pas 0,4 M, seul existe notablement pour le zirconium (IV), comme pour le titane (IV), le monocomplexe.

La constante β' pour un milieu acide donné étant connue, la concentration du complexe thiocyanate de zirconium (IV) est indicatrice du zirconium (IV) libre dans ce milieu pour une concentration donnée de thiocyanate. Si, pour une raison quelconque, le zirconium (IV) non combiné au thiocyanate diminue, une mesure de densité optique permet donc de calculer la concentration du zirconium (IV) libre et d'en déduire par différence celle du zirconium complexé.

C'est cette méthode que nous avons utilisée pour étudier d'une part les complexes chlorure de zirconium (IV) en solution aqueuse et d'autre part la polymérisation du zirconium (IV) qui intervient lorsque la concentration de ce dernier augmente.

Complexes du zirconium (IV) avec les ions Cl^-. — Connick et Mac Vey ([13]) ont indiqué l'existence d'un monocomplexe dont la constante de formation est égale à 2 à force ionique 2; plus tard, Marov ([14]) a conclu à la présence de plusieurs complexes pour lesquels il donne $K_1 = 1{,}1$; $K_2 = 0{,}21$ et $K_3 = 0{,}05$ ($I = 4$).

Nous avons fait varier la concentration des ions Cl^- de 0,5 à 3,5 M en conservant constante l'acidité totale $HClO_4 + HCl = 3{,}5$ N et en choisissant une concentration donnée de thiocyanate assez faible pour qu'il n'y ait pas dimérisation et une concentration de zirconium (IV) également assez faible pour éviter sa polymérisation. La courbe

$$(\text{Zr complexé}) = f(\text{Zr (IV)} \times \text{Cl}^-)$$

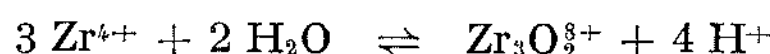
est une droite de pente 0,3. Il apparaît donc qu'aux concentrations de chlorure considérées, il existe principalement un complexe 1-1 de constante de formation égale à $0{,}3 \pm 0{,}05$ à $I = 3{,}5$.

Polymérisation du zirconium (IV). — Connick, Zielen et Reas [([15]), ([16])] n'ont pas confirmé l'existence d'un dimère précédemment signalé; ils ont conclu à celle d'un trimère et d'un tétramère dont les constantes de polymérisation seraient respectivement $2{,}4 \pm 0{,}3.10^5$ et $2 \pm 0{,}2.10^8$ pour $H^+ = 2$ N. Nous avons repris cette étude en suivant la concentration du complexe thiocyanate de zirconium dans des solutions perchloriques successivement 0,5, 1, 1,5, 2 et 3,5 N en acide, ceci à une force ionique constante 3,5 M ($NaClO_4$); nous avons fait varier la concentration du Zr (IV) de 10^{-5} M à 10^{-2} M. Toutes les courbes

$$\log (\text{Zr polymérisé}) = f(\log (\text{Zr (IV)}))$$

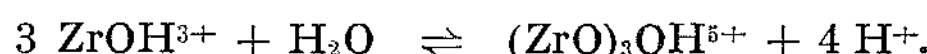
sont des droites de pente 3 lorsque les précautions nécessaires sont prises pour que les solutions soient à l'équilibre. Nos essais confirment donc l'existence d'un trimère et apportent une information supplémentaire concernant la variation de la polymérisation avec l'acidité. En effet la constante K'_T, définie comme le rapport (Zr polymérisé)/(Zr (IV))^3, peut être déterminée graphiquement pour chaque acidité.

La courbe log $K'_T = f \log (H^+)$ est une droite de pente $n = 4$, ce qui semble indiquer l'apparition de 4 H^+ par trimère formé. On retrouve le même résultat si on coupe le faisceau des droites par des parallèles à l'axe des abscisses. Sur chaque horizontale correspondant à une concentration donnée de zirconium polymérisé, on lit la concentration de zirconium libre pour chaque acidité. La courbe $\log(\text{Zr (IV)}) = f(\log H^+)$, à concentration constante de polymère, est une droite de pente $n/3$ trouvée comprise entre 1,3 et 1,4. Ces résultats conduisent à supposer que l'ion monomère demeure le même dans le domaine d'acidité considéré. La connaissance de la nature de cet ion est nécessaire si l'on veut écrire l'équilibre de trimérisation qui pourrait être théoriquement :



$$3\,Zr^{4+} + 2\,H_2O \rightleftharpoons Zr_3O_2^{8+} + 4\,H^+$$

ou plutôt :



$$3\,ZrOH^{3+} + H_2O \rightleftharpoons (ZrO)_3OH^{5+} + 4\,H^+.$$

En attendant d'être en mesure de préciser la nature de l'ion monomère, nous donnerons la constante d'équilibre sous la forme

$$\frac{(\text{trimère})\,(H^+)^4}{(\text{monomère})^3} = K = 1 \pm 0{,}4.10^6 \quad \text{à } I = 3{,}5.$$

En résumé, dans ce travail, comme nous l'avions fait précédemment, nous avons utilisé la connaissance de l'équilibre de formation d'un complexe — ici le thiocyanate de zirconium (IV) — en faisant jouer à ce dernier le rôle de grandeur expérimentale indicatrice, pour étudier ensuite d'autres équilibres mettant en jeu soit l'un, soit l'autre des participants — thiocyanate ou zirconium (IV) — à ce premier équilibre.

(*) Séance du 24 janvier 1972.

(1) J. W. Ramsey et W. Whitson Jr, Repts Y 817 C et CCCY 12, 12 octobre 1951.
(2) W. Fischer, *Angew. Chem. Dtsch.*, 78, n° 8, 1966, p. 19-27.
(3) P. Sakellaridis et M. Coromanzou, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 289-291.
(4) A. M. Golub et V. N. Sergun'kin *Russ. J. Inorg. Chem.*, 4, 1966, p. 419.
(5) S. Tribalat et C. Zeller, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 2041; Caldéro, *Thèse*, Paris, 1965.
(6) W. H. Hall ef I. R. Wilson, *Aust. J. Chem.*, 22, 1969, p. 513.
(7) T. Crowell et M. Hankins, *J. Phys. Chem.*, 73, 1969, p. 1380.
(8) L. Schriver, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1592.
(9) Résultats non publiés.
(10) D. Delafosse, *Thèse*, Paris, 1956.
(11) S. Tribalat et J. M. Caldéro, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 774.
(12) A. E. Laubscher et K. F. Fouché, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33, 1971, p. 3521.
(13) R. E. Connick et W. Mc Vey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 3182.
(14) I. N. Marov, *Thèsis Vernadskü Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry*, Moscou, 1961.
(15) R. E. Connick et W. Reas, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 1171.
(16) A. Zielen et R. E. Connick, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 5785.

Laboratoire de Chimie physique,
11, rue Pierre-et-Marie-Curie,
75-Paris, 5e
et
Laboratoire de Chimie XII,
8, rue Cuvier, 75-Paris, 5e.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude par spectrographie infrarouge de l'eau dans les formes hydratées du sulfate de calcium.* Note (*) de MM. **Michel Soustelle, Bernard Guilhot** et **Jean-Jacques Gardet**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude du spectre infrarouge des formes hydratées du sulfate de calcium solide confirme l'existence d'une solution continue entre l'hémihydrate et l'anhydride soluble γ. Les comparaisons avec les spectres de l'eau dans différents solvants montrent que les molécules sont très faiblement liées entre elles, mais la présence du réseau solide diminue l'angle $\widehat{HOH}$.

Des études antérieures [(1), (2)] ont montré la différence fondamentale de comportement en thermogravimétrie entre l'eau contenue dans le sulfate de calcium dihydraté et celle des autres formes hydratées de ce sulfate. Ces dernières sont apparues comme des solutions solides d'insertion d'eau dans le sulfate γ. A la lumière de ces résultats, nous avons repris l'étude des spectres infrarouges de ces formes hydratées [(3), (4)].

Résultats expérimentaux. — Nous avons utilisé un spectrographe « Perkin-Elmer 451 » qui permet de balayer le spectre entre 250 et 4 000 cm^{-1}. Nous avons travaillé sur des poudres finement broyées et humectées de nujol. Nous avons comparé les spectres obtenus avec ceux de l'eau dans différents solvants. Suivant les échantillons, les cellules avaient une épaisseur qui variait de 0,2 à 30 mm.

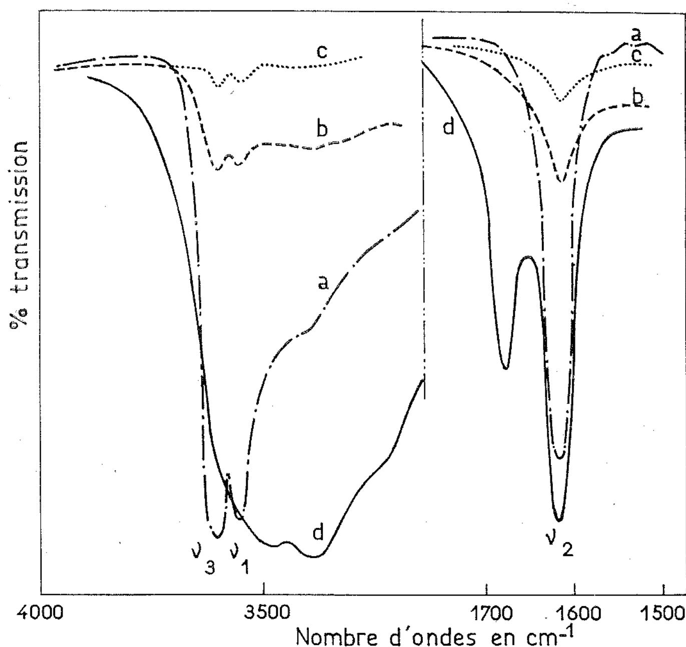
L'examen des spectres des différentes formes hydratées montre deux régions intéressantes :

1° *Région comprise entre* 4 000 *et* 3 000 cm^{-1} (2,5 à 3,2 μ). — Sur la figure 1, on constate que le sulfate dihydraté (courbe *d*) présente une large bande qui s'étend de 3 800 à 3100 cm^{-1} avec quatre maximums à 3 540, 3 490, 3 400 et 3 240 cm^{-1}. Ce spectre est semblable à celui fourni par le sulfate de cuivre pentahydraté (5).

Seul un léger déplacement de la bande vers les nombres d'onde élevés indique que la liaison OH est plus forte dans le sulfate de calcium dihydraté.

Au contraire les spectres de la solution solide d'eau dans le sulfate γ (courbes *a*, *b*, *c* de la figure) présentent une bande beaucoup plus étroite avec deux maximums à 3 600 à 3 550 cm^{-1} et un léger épaulement vers 3 400 cm^{-1}. On constate que lorsque la teneur en eau diminue, l'intensité des bandes diminue mais la position des maximums reste inchangée. On notera tout de suite une grande analogie entre ce spectre et celui que donne l'eau dissoute dans le tétrachlorure de carbone et dans le dioxanne [(6), (7)].

2° *Région comprise entre* 1800 *et* 1500 cm^{-1} (5,5 à 6,6 μ). — La partie droite de la figure donne les spectres dans cette région de 6 μ. Le dihydrate présente une bande dédoublée. Le maximum à 1620 cm^{-1} a été attribué à de l'eau de cristallisation [8]. La solution solide présente seulement la bande à 1620 cm^{-1} dont l'intensité varie avec la teneur en eau. Cette bande correspond au deuxième maximum donné par le dihydrate.



Spectres infrarouges de $CaSO_4$, εH_2O (*a*, *b*, *c*) et $CaSO_4$, $2H_2O$ (*d*).

Dans tout le reste du domaine balayé, les spectres des différentes formes hydratées sont semblables. En particulier, on relève la bande comprise entre 1300 et 950 cm^{-1} caractéristique du groupement sulfate. Tout au plus, note-t-on une légère modification de cette bande, lorsque la teneur en eau de la solution solide diminue, qui se traduit par la disparition d'une raie fine à 1000 cm^{-1}.

Interprétation des résultats. — Dans le spectre de la solution solide, les raies à 3 550 et 3 600 cm^{-1} correspondent respectivement aux vibrations de valence symétrique ν_1 et antisymétrique ν_3 de la molécule triatomique H_2O, alors que la raie à 1620 cm^{-1} est due à la vibration de déformation ν_2. Le tableau I donne la valeur de ces fréquences pour de l'eau à l'état gazeux ou dissoute dans différents solvants. La comparaison des valeurs obtenues indique que l'eau dissoute dans le sulfate de calcium γ est relativement libre et qu'elle est monomère.

On en déduit que les molécules d'eau sont trop éloignées les unes des autres pour donner des liaisons hydrogène fortes. Cela confirme les résultats antérieurs : l'eau se trouve dans des canaux étroits ($d \leq 2,9$ Å). Cela est à mettre en opposition avec le comportement de l'eau dans certains tamis moléculaires. Par exemple dans le tamis 4 A le spectre infrarouge [9] présente un étalement de la bande à 3 500 cm^{-1} qui traduit la polymérisation de l'eau car ces tamis possèdent des canaux de grands diamètres (11,4 et 6,6 Å) susceptibles d'accueillir plusieurs molécules d'eau côte à côte.

TABLEAU I

État de l'eau	ν_1 (cm^{-1})	ν_2 (cm^{-1})	ν_3 (cm^{-1})
Gaz.	3 652	1595	3 756
Dissoute dans Kr.	3 659	1575	3 750
» » Dioxanne. .	3 510	1625	3 570
» » $CaSO_4$ γ. . .	3 550	1620	3 600

Nous avons déterminé la déformation de la molécule d'eau dans les différents solvants. Nous avons pour cela calculé les constantes de force k_1 et k_δ/l^2 ainsi que la valeur α de l'angle $\widehat{HOH}$. Nous avons utilisé pour l'expression de l'énergie potentielle la formule simplifiée de Bjerrum [10]. Les calculs ont été effectués sur ordinateur à l'aide d'un programme Fortran IV.

Le tableau II rassemble les résultats.

TABLEAU II

État de l'eau	k_1 (dyne/cm) $\times 10^{-5}$	$\frac{k_\delta}{l^2}$ (dyne/cm) $\times 10^{-5}$	α
Gaz.	7,67	0,69	118°,62
Dissoute dans Kr.	7,67	0,68	114,83
» » Dioxanne.	7,00	0,73	107,06
» » $CaSO_4$ γ.	7,14	0,73	104,08

Ce tableau met en évidence les analogies de comportement de l'eau, d'une part entre le gaz et la solution dans le krypton, d'autre part entre les solutions dans le dioxane et le sulfate de calcium γ.

La diminution de l'angle HOH dans le dioxane a été attribuée [11] à l'association d'une molécule d'eau avec une seule molécule de dioxane. La même diminution existe dans le sulfate γ, ceci indique que la résultante des forces qui agissent sur la molécule d'eau réduit la distance H—H.

Ces forces ont deux origines, d'une part les interactions entre molécules d'eau, mais la faible amplitude de l'épaulement à 3 400 cm^{-1} montre qu'elles sont minimes, d'autre part le champ cristallin du sulfate qui semble être prépondérant.

Ces résultats ont été obtenus sur des solutions solides de teneur $\varepsilon \geq 0,5$. Il est probable que pour des valeurs supérieures, voisines de la saturation ($\varepsilon = 0,66$), on doit assister à un net rapprochement des molécules d'eau et donc à une augmentation de la teneur en eau polymérisée, c'est-à-dire des forces qui agissent sur une molécule.

Malheureusement, il n'est pas possible de stabiliser de telles solutions, en dehors de très fortes pressions de vapeur d'eau, pour permettre leur examen spectrographique.

Conclusion. — L'examen des spectres infrarouges des formes hydratées du sulfate de calcium montrent :

1° L'analogie qui existe entre le sulfate dihydraté et le sulfate de cuivre pentahydraté; en particulier l'absence d'eau hydroxylique dans ce composé.

2° La différence entre le sulfate dihydraté et l'eau dissoute dans le sulfate de calcium γ. En particulier, dans cette solution solide, les molécules d'eau sont individualisées et soumises à des forces assez faibles ce qui explique leur mauvaise localisation. Ces résultats sont en parfait accord avec le modèle de solution solide d'insertion déjà proposé.

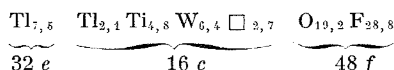
(*) Séance du 11 octobre 1971.

(1) M. Soustelle, J. J. Gardet et B. Guilhot, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 212.
(2) J. J. Gardet, B. Guilhot et M. Soustelle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 3377.
(3) J. Bensted et S. Prakash, *Nature*, 219, 1968, p. 60.
(4) C. Pain, C. Duval et J. Lecomte, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 238.
(5) C. Duval et J. Lecomte, *Comptes rendus* 248, 1959, p. 1977.
(6) P. Saumagne et M. L. Josien, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1958, p. 813.
(7) E. Catalano et D. Milligan, *J. Chem. Phys.*, 30, 1959, p. 45.
(8) J. M. Bregeault, *Thèse*, Paris, 1970.
(9) J. M. Vergnaud, M. Mange, M. Guyot de la Hardroyère et B. Ray-Coquais, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1279.
(10) G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra of polyatomic molecules*, Van Nostrand, Princeton, 1945, p. 169.
(11) J. Errera, R. Gaspart et H. Sack, *J. Chem. Phys.*, 8, 1940, p. 63.

Laboratoire Cinétique Hétérogène,
Département de Chimie,
École Nationale Supérieure des Mines,
158 *bis, cours Fauriel,*
42-*Saint-Étienne,*
Loire.

CHIMIE MINÉRALE. — *Mise en évidence d'une nouvelle structure pyrochlore déficitaire en cations dans les sites* 16 *c*. Note (*) de MM. **Jean-Claude Beys**, **Alain Védrine** et **Jean-Pierre Besse**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons isolé une phase de structure pyrochlore du type AB_2X_6 et de formule $Tl_{2x}\,Ti_x\,W_{2-2x}\,O_{6-6x}\,F_{6x}$ $(0,55 \leq x \leq 0,78)$. Des calculs de raffinement de structure, effectués sur diagramme de poudre, pour la valeur $x = 0,6$, nous permettent de proposer la répartition suivante des ions dans le groupe d'espace F d 3 m :



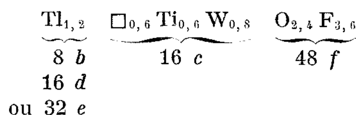
L'étude du système Tl_2TiF_6-WO_3, effectuée à 550°C en ampoules d'or scellées, nous a permis de mettre en évidence une phase pyrochlore inédite de formule $Tl_{2x}Ti_xW_{2-2x}O_{6-6x}F_{6x}$ $(0,55 \leq x \leq 0,78)$ du type AB_2X_6 (groupe d'espace F d 3 m; Z = 8; pour $x = 0,60$ $d_{exp} = 6,49$ et $d_{calc} = 6,53$).

Cette phase est caractérisée par un paramètre de maille ($a = 10,25_4$ Å) qui n'évolue pratiquement pas en fonction de la composition et par l'apparition, dès $x = 0,62$, de raies supplémentaires d'intensité faible qui n'appartiennent pas au système cubique.

Dans le but de localiser les cations Tl^+ dans la maille, nous avons recherché la valeur minimale du facteur de véracité R, pour différentes distributions cationiques, sur les 21 premières réflexions possibles de la phase $Tl_{1,20}Ti_{0,6}W_{0,8}O_{2,4}F_{3,6}$ $(x = 0,6)$. Les intensités de raies ont été déterminées, soit par comptage, soit par planimétrie à partir de plusieurs diagrammes de poudre réalisés en utilisant la radiation K_{α_1} du cuivre.

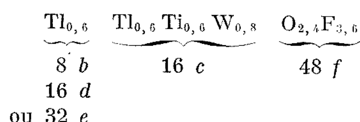
Deux types extrêmes de répartitions cationiques peuvent être envisagés :

— les ions Tl^+ sont situés dans les sites habituellement occupés par les cations A dans les pyrochlores $A_{2x}B_2X_6$, c'est-à-dire les sites 8 b, 16 d ou encore 32 e comme viennent de le montrer récemment G. Ory, J. L. Fourquet, C. Jacoboni, J. P. Miranday et R. de Pape ([2]). La formule de la phase peut alors s'écrire :



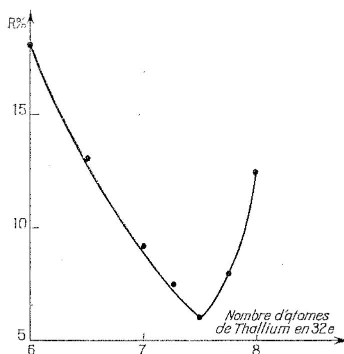
et mettre ainsi en évidence l'existence de 4,8 sites 16 c vacants par maille ;

— les sites 16 *c* sont tous occupés, les lacunes étant comblées par des ions Tl^+. La distribution des cations peut en conséquence être schématisée par la formule suivante :



$$\underbrace{Tl_{0,6}}_{\substack{8\,b\\16\,d\\\text{ou }32\,e}}\ \underbrace{Tl_{0,6}\,Ti_{0,6}\,W_{0,8}}_{16\,c}\ \underbrace{O_{2,4}F_{3,6}}_{48\,f}$$

Nous donnerons tout d'abord les résultats obtenus à partir de cette seconde hypothèse : selon que le thallium, non situé dans les sites 16 *c* occupe les positions 8 *b* ou 16 *d*, les valeurs du facteur R sont respectivement de 0,31 et de 0,87. Le pourcentage élevé du facteur de véracité signifie sans doute que les ions thallium ne peuvent occuper, du moins en nombre important, les sites 16 *c* de dimension réduite.



Il convient donc d'examiner notre seconde hypothèse, celle de lacunes cationiques dans les sites octaédriques. L'existence de 4,8 lacunes en 16 *c* implique que 9,6 ions Tl^+ sont susceptibles d'occuper les sites 8 *b*, 16 *d* ou 32 *e*. Un remplissage mixte de sites est à exclure, la faible distance entre les positions 8 *b* et 16 *d* [3] d'une part et les positions 8 *b* ou 16 *d* et 32 *e* d'autre part interdisant leur occupation simultanée par des ions thallium. Les positions 32 *e* qui sont distribuées tétraédriquement autour des sites 8 *b*, ne peuvent accueillir, comme ces derniers, que 8 Tl^+. La seule solution possible paraît donc être l'occupation de 9,6 des positions du site 16 *d*. Cependant la faible dimension de celui-ci (1,30 Å) conduit à un très mauvais facteur R.

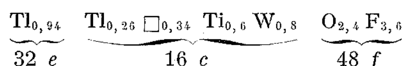
Nous avons donc été amenés à formuler une troisème hypothèse, intermédiaire entre les deux précédentes, consistant à répartir les ions Tl^+ soit entre les sites 8 *b* et les sites 16 *c*, soit entre les sites 32 *e* et les sites 16 *c*. Dans le premier cas nous n'avons pu abaisser le facteur de véracité au-dessous de 33 %. Dans le second, pour un paramètre de position anionique

$u = 0{,}320$, un paramètre x pour le thallium dans les sites 32 e égal à 0,405, et la répartition suivante des ions Tl^+ (7,5 Tl^+ en 32 e et 2,1 Tl^+ en 16 c), nous avons obtenu un facteur R minimal de 0,06. Nous donnons pour les valeurs x et u précédemment définies, la variation de R en fonction de l'occupation des sites 32 e par le thallium (*fig.*) ainsi que les intensités calculées et expérimentales correspondant à $R = 0{,}06$ (tableau).

TABLEAU

h k l	I_{calc}	I_{exp}	*h k l*	I_{calc}	I_{exp}
1 1 1	3	2	5 3 1	12	12
2 2 0	97	89	6 2 0	10	12
3 1 1	333	328	5 3 3	38	35
2 2 2	111	108	6 2 2	36	45
4 0 0	0	0	4 4 4	5	6
3 3 1	1	0	5 5 1 / 7 1 1	12	16
4 2 2	11	12	6 4 2	2	0
5 1 1 / 3 3 3	78	84	5 5 3 / 7 3 1	32	31
4 4 0	100	100			

La formule de la phase obtenue pour $x = 0{,}6$:



$$\underbrace{Tl_{0,94}}_{32\,e}\ \underbrace{Tl_{0,26}\,\square_{0,34}\,Ti_{0,6}\,W_{0,8}}_{16\,c}\ \underbrace{O_{2,4}\,F_{3,6}}_{48\,f}$$

montre que les sites 16 c peuvent demeurer vacants en nombre assez important (2,7 par maille dans notre exemple) et qu'ils peuvent conjointement être occupés par des ions beaucoup plus volumineux que ne le laisse prévoir leur taille. La constance du paramètre de maille en fonction de la composition est sans doute en rapport étroit avec ce phénomène et avec le fait que les huit positions susceptibles d'être occupées par le thallium dans les sites 32 e ne le sont pas toutes. L'on peut penser de plus que les raies supplémentaires observées à partir de $x = 0{,}62$ sont probablement l'indice d'une déformation de la structure, les sites 16 c n'étant capables d'accueillir qu'un nombre limité d'ions Tl^+. Cette hypothèse semble d'ailleurs étayée par l'existence dans le système Tl_3TiOF_5-WO_3 d'une phase pyrochlore $TlTl_{0,5}Ti_{0,5}WO_{3,5}F_{2,5}$ comportant les mêmes raies supplémentaires.

A notre connaissance la phase $Tl_{4x}Ti_xW_{2-2x}O_{6-6x}F_{6x}$ est le premier exemple de pyrochlore $A_{2x}B_2X_6$ lacunaire dans les sites 16 c. Ce résultat est d'autant plus curieux que l'on considère généralement la charpente tridimensionnelle des octaèdres BX_6 comme responsable de la stabilité du réseau. Divers essais d'obtention d'une telle structure

sont actuellement en cours au laboratoire avec des cations A et B variés, tant à partir de pyrochlores du premier type $A_2B_2X_7$ que du second AB_2X_6.

(*) Séance du 24 janvier 1972.

(1) D. BABEL, G. PAUSEWANG et W. VIEBAHN, *Naturforschung*, 22 *b*, 1967, p. 1219.

(2) G. ORY, J. L. FOURQUET, C. JACOBONI, J. P. MIRANDAY et R. DE PAPE, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 747.

(3) J. L. FOURQUET, G. ORY, G. GAUTHIER et R. DE PAPE, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 773.

Service de Chimie minérale,
U. E. R. Sciences exactes,
Complexe Scientifique des Cézeaux,
63-Aubière,
Puy-de-Dôme.

CHIMIE MINÉRALE, — *Sur les équilibres du système métavanadate de thallium* I *-anhydride vanadique.* Note (*) de M. **Marcel Touboul**, présentée par M. Georges Champetier.

Un mode de préparation simple de plusieurs vanadates de Tl_I anhydres est proposé. Dans le système binaire $TlVO_3$-V_2O_5 trois phases solides stables sont mises en évidence par analyse thermique directe : $TlVO_3$, TlV_3O_8 et $Tl_2V_8O_{21}$; les deux premières sont à fusion congruente (405 et 506°C) et la dernière se décompose avant de fondre à 513°C. Une phase métastable $Tl_3V_5O_{14}$ apparaît également, elle participe à deux eutexies métastables.

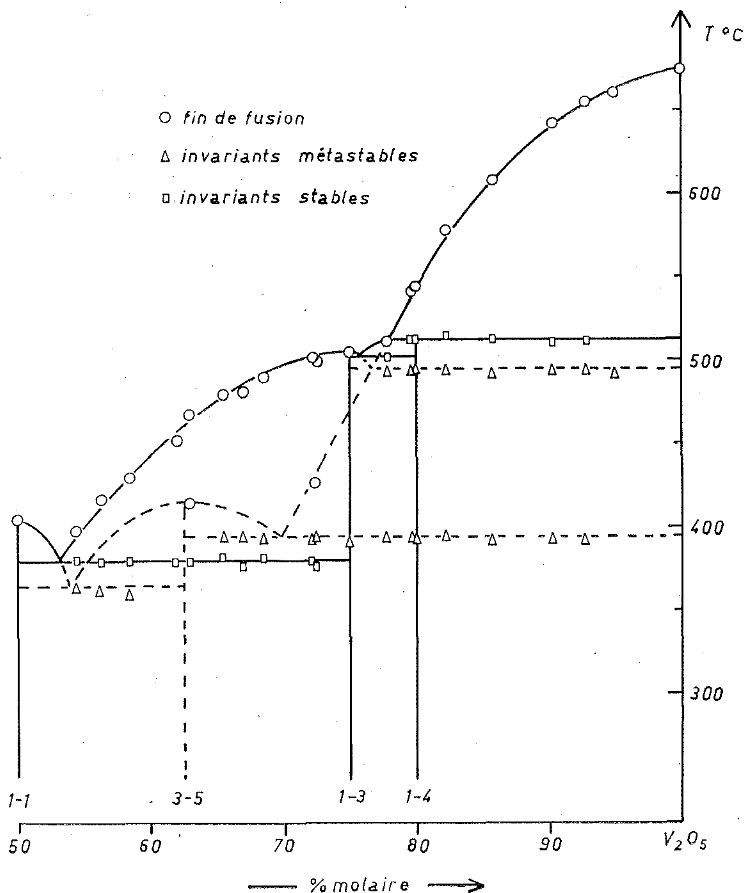
Les vanadates de Tl_I ont été étudiés depuis longtemps [(1) à (7)] et de nombreuses formules concernant ces sels ont été proposées. Trois publications [(8), (9), (10)] parues récemment apportent de nouvelles précisions et permettent d'établir la liste des composés clairement définis, notamment par leur diagramme de poudre : Tl_3VO_4 (3-1) (11), $Tl_4V_2O_7$ (2-1), $TlVO_3$ (1-1), $Tl_3V_5O_{14}$ (3-5), TlV_3O_8 (1-3) et $Tl_2V_8O_{21}$ (1-4). Ils sont en général préparés, soit par double décomposition entre un sel de Tl_I et un vanadate alcalin [(1), (4) à (9)], soit par voie sèche par action de V_2O_5 sur Tl_2CO_3 [(3), (9), (10)]. La méthode consistant à faire réagir à chaud V_2O_5 sur Tl_2O_3 conduit à un départ d'oxygène visible en thermogravimétrie vers 400°C; des vanadates de Tl_I sont ainsi obtenus comme l'ont montré Ganne et Tournoux (9) ainsi que Tudo et Jolibois (10).

J'ai entrepris l'étude du système binaire Tl_2O-V_2O_5 en me limitant à la région comprise entre $TlVO_3$ (1-1) et V_2O_5. Les produits utilisés pour cette étude ont été préparés de la manière suivante : du carbonate de Tl_I est ajouté à de l'anhydrique vanadique maintenu en suspension dans l'eau bouillante. Le dioxyde de carbone se dégage immédiatement. On recueille le vanadate de Tl_I correspondant aux proportions stœchiométriques des produits de départ. Les sels : $TlVO_3$ (1-1), $Tl_3V_5O_{14}$ (3-5) et TlV_3O_8 (1-3) ont ainsi été préparés; tous ces corps sont insolubles dans l'eau. Au-delà de TlV_3O_8 (1-3), on obtient un mélange de ce composé et de V_2O_5. Il semble que cette méthode, mise en œuvre afin d'éviter une oxydation éventuelle du Tl_I, soit la plus commode et conduise à des produits de composition sûre.

Le système est représenté sur la figure (composition en pourcentage molaire). Un diagramme très analogue a été décrit mais attribué au système Tl_2O_3-V_2O_5 (12). On a vu plus haut que la réaction entre ces deux oxydes conduisait en fait à des vanadates de Tl_I.

Afin d'éviter la formation de bronzes par perte d'oxygène, les mesures d'analyse thermique directe ont été réalisées sous courant d'oxygène. Dans le domaine de composition exploré, l'oxygène n'apporte aucun

changement dans l'état d'oxydation du thallium. En raison de l'apparition d'équilibres métastables repérés lors du refroidissement du liquide, des recuits ont été opérés suivis de mesures d'analyse thermique conduites à l'échauffement.



Les équilibres stables concernent trois phases solides en dehors de V_2O_5 :

— $Tl_2V_8O_{21}$ (1-4), non isolable par voie aqueuse, qui se décompose avant de fondre selon une péritexie située à 513°C;

— TlV_3O_8 (1-3) qui présente à 506°C une fusion assez proche de la limite de congruence et qui participe avec $Tl_2V_8O_{21}$ (1-4) à une eutexie vers 503°C;

— $TlVO_3$ (1-1) qui fond congrûment vers 405°C, l'eutexie avec TlV_3O_8 (1-3) se situant à 380°C.

Différents équilibres métastables se sont manifestés. Ainsi une eutexie à 495°C entre V_2O_5 et TlV_3O_8 (1-3) a été mise en évidence. D'autre part,

$Tl_3V_5O_{14}$ (3-5) est entièrement métastable ce qui pourrait expliquer le fait que Tudo et Jolibois [10] ne l'aient pas décelé. Ce composé fond aux environs de 415°C et fait apparaître dans le diagramme deux eutexies métastables, l'une avec $TlVO_3$ (1-1) à 365°C, l'autre avec V_2O_5 à 395°C. Dans ce dernier cas notamment, l'analyse radiocristallographique de plusieurs échantillons confirme la disparition des phases métastables après recuit (72 h vers 350°C).

La composition des points remarquables de ce système binaire a été précisée par étude calorimétrique des invariants, quand celle-ci a été possible; le tableau suivant groupe les principaux résultats.

TABLEAU

Nature de l'équilibre	T°C (± 3°C)	Phases en présence	Composition de la phase liquide en pourcentage molaire
Péritexie stable...........	513	$V_2O_5 + Tl_2V_8O_{21}$ (1-4)	77,80
Eutexie stable............	503	$Tl_2V_8O_{21}$ (1-4) + TlV_3O_8 (1-3)	75,70
» métastable.......	495	$V_2O_5 + TlV_3O_8$ (1-3)	76,75
» métastable.......	395	$V_2O_5 + Tl_3V_5O_{14}$ (3-5)	69,75
» stable............	380	TlV_3O_8 (1-3) + $TlVO_3$ (1-1)	53,20
» métastable.......	365	$Tl_3V_5O_{14}$ (3-5) + $TlVO_3$ (1-1)	54,00

Il faut noter que ce système présente beaucoup d'analogies avec le système $RbVO_3$-V_2O_5 établi par Glazyrin et Fotiev (13).

L'examen de la partie riche en Tl_2O du binaire Tl_2O-V_2O_5 se poursuit actuellement en collaboration avec MM. Tournoux et Ganne.

(*) Séance du 14 février 1972.

(1) T. Carnelley, *J. Chem. Soc.*, 26, 1873, p. 323.
(2) V. Cuttica, A. Tarchi et P. Alinari, *Gazz. Chim. Ital.*, 53, 1923, p. 189.
(3) G. Canneri, *Gazz. Chim. Ital.*, 58, 1928, p. 6.
(4) K. F. Jahr et J. Fuchs, *Z. Naturforsh.*, 14 *b*, 1959, p. 468.
(5) R. S. Saxena et M. L. Mittal, *J. Indian Chem. Soc.*, 41, 1964, p. 125 et 680.
(6) M. L. Mittal et R. S. Saxena, *Indian J. Chem.*, 4, 1966, p. 450.
(7) F. Corigliano et S. Di Pasquale, *Rass. Chim.*, 20, (2), 1968, p. 67.
(8) L. Zurkova, M. Gregorova et M. Dillinger, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 36, 1971, p. 1906.
(9) M. Ganne et M. Tournoux, *Comptes rendus*, 272, Série C, 1971, p. 1858.
(10) J. Tudo et B. Jolibois, *Comptes rendus*, 273, Série C, 1971, p. 466.
(11) Entre parenthèses, la formule dualistique, plus commode, est symbolisée par 3-1 = $3\,Tl_2O.V_2O_5$.
(12) P. Fleury, *Revue Chimie minérale*, 6, 1969, p. 819.
(13) M. P. Glazyrin et A. A. Fotiev, *Tr. Inst. Khim., Akad. Nauk S. S. S. R., Ural. Filial*, 1970, n° 17, p. 57.

Laboratoire de Chimie minérale des Sels, U. E. R. 57, Université Paris VI, Bât. F, 11, quai Saint-Bernard, 75-Paris, 5e.

CHIMIE MINÉRALE. — *Nouvelles elpasolites fluorées de formule* A_2BBiF_6 (A = Cs, Rb; B = Tl, Rb, K, Na). Note (*) de MM. **Alain Cousson**, **Alain Védrine** et **Jean-Claude Cousseins**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs mettent en évidence six elpasolites inédites de formules : Cs_2NaBiF_6 ($a = 9,19_0$ Å), Cs_2KBiF_6 ($a = 9,55_8$ Å), Cs_2RbBiF_6 ($a = 9,72_0$ Å), Cs_2TlBiF_6 ($a = 9,72_7$ Å), Rb_2NaBiF_6 ($a = 9,00_3$ Å) et Rb_2KBiF_6 ($a = 9,36_9$ Å).

Dans le cadre général d'une étude sur les composés fluorés contenant du bismuth trivalent, nous nous sommes attachés à la préparation d'hexafluorures de formule A_2BBiF_6, les cations A étant le césium ou le rubidium et les cations B le thallium, le rubidium, le potassium ou le sodium.

BiF_3 est obtenu selon la méthode récemment décrite par A. Morell, B. Tanguy et J. Portier [1] : action de l'acide fluorhydrique à 40 % sur l'oxyde Bi_2O_3, puis déshydratation du produit obtenu sous courant de gaz fluorhydrique. Les hexafluorures sont préparés par réaction dans l'état solide à partir du mélange stœchiométrique des fluorures constituants. Les mélanges sont chauffés en tubes d'or scellés à des températures allant de 400 à 600°C; plusieurs cuissons sont en général nécessaires pour obtenir des réactions complètes.

Tableau I

	a (Å)		x	R	t
Cs_2NaBiF_6	9,190	± 0,002	$0,24_0$	0,07	$0,96_6$
Cs_2KBiF_6	9,558	–	$0,23_5$	0,09	$0,89_7$
Cs_2RbBiF_6	9,720	–	$0,23_0$	0,09	$0,87_8$
Cs_2TlBiF_6	9,727	–	$0,23_0$	0,09	$0,86_7$
Rb_2NaBiF_6	9,003	–	$0,24_0$	0,08	$0,92_0$
Rb_2KBiF_6	9,369	–	$0,23_5$	0,08	$0,85_5$

Les diffractogrammes de rayons X ont été effectués en utilisant la radiation K_{α_1} du cuivre. Les mesures d'intensité ont été faites soit par planimétrie, soit par comptage, à partir de plusieurs échantillons, afin d'éviter tout phénomène d'orientation préférentielle. L'hygroscopicité de nos produits nous a contraints d'effectuer les diffractogrammes en atmosphère parfaitement sèche.

Les six fluorures étudiés cristallisent dans le système cubique à faces centrées et présentent la succession des plans de diffraction caractéristique de la structure elpasolite [2] ou perovskite ordonnée (groupe d'espace F m 3 m, Z = 4). Nous avons vérifié cette hypothèse en effectuant

TABLEAU II

h k l	(a) I₀	(a) Ic	(b) I₀	(b) Ic	(c) I₀	(c) Ic	(d) I₀	(d) Ic	(e) I₀	(e) Ic	(f) I₀	(f) Ic
1 1 1...	28	35	20	25	9	13	0	0	44	56	32	42
2 0 0...	0	0	0	0	0	2	6	9	3	8	9	10
2 2 0...	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
3 1 1...	20	19	20	14	6	6	0	0	25	30	24	22
2 2 2...	5	5	4	4	1	1	0	0	2	2	1	1
4 0 0...	39	35	35	35	34	33	32	31	35	40	39	39
3 3 1...	10	8	6	6	2	2	0	0	12	13	11	8
4 2 0...	0	0	1	1	1	1	0	4	4	4	5	5
4 2 2...	46	43	43	43	44	43	50	43	50	41	48	41
5 1 1... / 3 3 3...	10	8	6	6	3	3	0	0	11	12	10	10
4 4 0...	22	23	23	23	19	22	19	20	28	25	23	24
5 3 1...	8	8	6	6	3	3	10	10	12	12	10	10
6 0 0... / 4 4 2...	0	0	0	0	0	0	1	1	2	2	2	2
6 2 0...	17	19	17	19	16	20	16	20	18	18	20	19
5 3 3...	2	2	0	2	1	1	0	0	4	4	3	3
6 2 2...	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
4 4 4...	7	7	7	7	5	7	3	6	7	8	7	7
7 1 1... / 5 5 1...	4	4	3	3	1	2	0	0	6	6	5	5
6 4 0...	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1
6 4 2...	18	18	18	22	17	22	18	20	21	21	21	21
7 3 1... / 5 5 3...	4	4	3	3	1	1	0	0	6	7	6	5
8 0 0...	3	3	3	3	1	2	1	2	4	4	3	3
7 3 3...	1	1	0	1	0	0	0	0	2	2	5	1
6 4 4... / 8 2 0...	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	0	0
6 6 0... / 8 2 2...	0	0	5	9	5	7	1	7	11	11	11	11
5 5 5... / 7 5 1...	3	3	0	1	0	1	0	0	3	3	4	4
6 6 2...	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8 4 0...	0	6	5	8	3	4	3	5	7	7	7	7

(a) Cs_2NaBiF_6; (b) Cs_2KBiF_6; (c) Cs_2RbBiF_6; (d) Cs_2TlBiF_6; (e) Rb_2NaBiF_6; (f) Rb_2KBiF_6.

le calcul des intensités, les positions cristallographiques des différents ions étant les suivantes :

8 A en 8 (*c*).......... (1/4, 1/4, 1/4); F. C.
4 B en 4 (*b*).......... (1/2, 1/2, 1/2); F. C.
4 Bi en 4 (*a*).......... (0, 0, 0); F. C.
24 F en 24 (*e*).......... (x, 0, 0; 0, x, 0; 0, 0, x); F, C.

Les résultats obtenus confirment le groupe d'espace F m 3 m et l'établissement d'un ordre 1/1 entre B et Bi dans les sites octaédriques.

Nous donnons dans le tableau I, pour chaque hexafluorure, le paramètre de maille *a*, le paramètre de position anionique *x*, le facteur de véracité R et le facteur de tolérance de Goldschmidt calculé à partir des rayons ioniques de Shannon et Prewitt ([3]).

Les intensités observées et calculées sont rassemblées dans le tableau II.

Nous étendons actuellement ce travail aux autres composés de formule A_2BBiF_6 (A = Tl, K; B = K, Na) et aux hexafluorures A_3BiF_6 (A = Cs, Rb, Tl, K, Na) dans le but d'établir une filiation entre leur structure et la structure elpasolite.

(*) Séance du 21 février 1972.

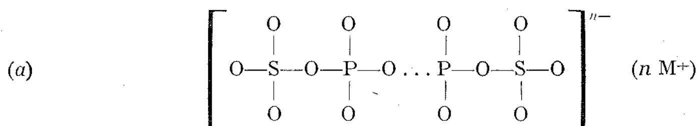
([1]) A. Morell, B. Tanguy et J. Portier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2502.
([2]) K. Knox et D. W. Mitchell, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 21, 1961, p. 25.
([3]) R. D. Shannon et C. T. Prewitt, *Acta Cryst.*, B, 25, 1969, p. 925.

Service de Chimie minérale,
U. E. R. Sciences exactes et naturelles,
Université de Clermont-Ferrand,
Complexe scientifique
des Cézeaux,
B. P. n° 45, 63-*Aubière,*
Puy-de-Dôme.

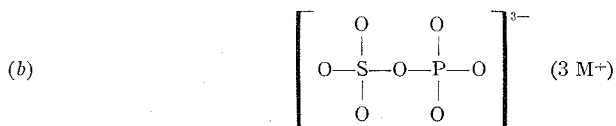
CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et caractérisation d'un sulfato-phosphate* NaH_2PSO_7. Note (*) de MM. **Jean-Claude Fischer, Gérard Palavit, Michel Wartel** et **Joseph Heubel**, présentée par M. Georges Champetier.

Par réaction de l'acide chlorosulfurique sur l'hydrogénophosphate de sodium dans le nitrométhane, les auteurs isolent un composé répondant à la formule brute $NaH_2PO_4SO_3$. L'action de $SOCl_2$ sur ce solide élimine l'hypothèse d'un mélange $H_4P_2O_7 + Na_2S_2O_7$ analytiquement équivalent, mélange suggéré par le cliché de diffraction des rayons X.

Si des composés du type

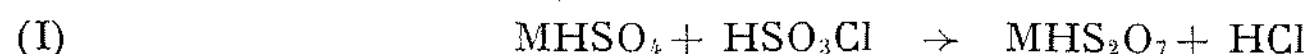


où le rapport $R = (P_2O_5 + SO_3)/M_2O$ est supérieur à 1, ont été isolés récemment par Thilo (1), Lampe [(2), (3)], peu d'auteurs signalent avoir obtenu un sel du type



pour lequel R = 1. De tels produits n'ont été à notre connaissance préparés qu'en 1894 [(4), (5), (6)] par dissolution d'un sulfate dans une solution chaude d'acide phosphorique et en 1942 (7) en fondant un mélange de $NaHSO_4$ et Na_2HPO_4, 2 H_2O. Cependant, Audrieth, Mills et Netherton (8) mettent en doute ces résultats.

La préparation des hydrogénodisulfates alcalins à partir de l'acide chlorosulfurique suivant (9) :



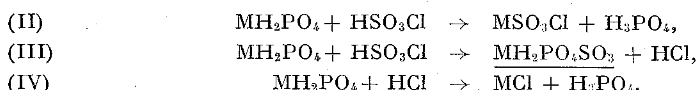
(I) $$MHSO_4 + HSO_3Cl \rightarrow MHS_2O_7 + HCl$$

nous laissait entrevoir la possibilité d'obtenir un composé de type (*b*) par l'action de SO_3Cl^- sur $H_2PO_4^-$ ou HPO_4^{--}.

Les premiers essais ont été effectués avec des mélanges stœchiométriques 1 HSO_3Cl + 1 MH_2PO_4 dans l'anhydride sulfureux liquide à — 20°C.

On obtient dans tous les cas des mélanges constitués de MSO_3Cl, MCl, H_3PO_4 et d'un composé hypothétique $MH_2PO_4SO_3$ suggéré par la présence de HCl (caractérisé par infrarouge) dans la phase volatile.

Les réactions seraient donc :



(II) $MH_2PO_4 + HSO_3Cl \rightarrow MSO_3Cl + H_3PO_4$,

(III) $MH_2PO_4 + HSO_3Cl \rightarrow \underline{MH_2PO_4SO_3} + HCl$,

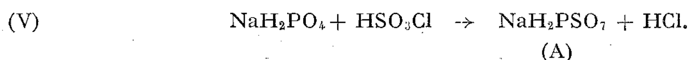
(IV) $MH_2PO_4 + HCl \rightarrow MCl + H_3PO_4$.

Les réactions (II) et (IV) sont du type acide-base, $H_2PO_4^-$ ayant dans SO_2 un caractère basique vis-à-vis des acides HSO_3Cl et HCl.

Pour simplifier l'étude de la réaction de l'acide chlorosulfurique sur les hydrogénophosphates, nous avons tout d'abord éliminé la réaction (IV) en utilisant le nitrométhane, solvant dans lequel les acidités de HCl et HSO_3Cl sont suffisamment distinctes ([10]). En ajoutant l'acide chlorosulfurique à une suspension de NaH_2PO_4 dans le nitrométhane, dans le rapport 1/1, nous observons un dégagement de chlorure d'hydrogène. Le produit est blanc, pulvérulent et très hydroscopique. Son analyse donne de façon reproductible un rapport $P^V/S^{VI}/Na^+ = 1$.

Masse analysée	$P^V \times 10^3$	$S^{VI} \times 10^3$	$Na^+ \times 10^3$
Théorique pour 1 g :			
$NaH_2PO_4SO_3$	5	5	5
1 g	4,86	4,98	4,90
	4,92	4,97	4,93

Ces résultats, légèrement en défaut, en raison de la présence résiduelle de CH_3NO_2, sont en accord avec un composé (A) de formule brute : NaH_2PSO_7.



(V) $NaH_2PO_4 + HSO_3Cl \rightarrow \underset{(A)}{NaH_2PSO_7} + HCl$.

Dans le nitrométhane, solvant peu basique on élimine donc la réaction parasite due à HCl observée dans l'anhydride sulfureux liquide.

Notons que la réaction du chlorosulfate de sodium sur l'acide orthophosphorique conduit aussi au solide de formule brute NaH_2PSO_7, ce qui explique l'absence de $NaSO_3Cl$ et H_3PO_4 dans le produit final (cette réaction devant être lente ou inexistante dans SO_2 en raison d'une constante diélectrique et d'une température de réaction trop basses).

L'utilisation du nitrométhane nous a donc permis d'isoler la réaction du type (III) qui peut être le résultat d'une réaction acide-base (II) suivie d'une condensation. Elle conduit donc au composé (A) de formule brute $NaH_2PO_4SO_3$.

La neutralisation de (A) effectuée à l'aide de l'acétate de sodium ou de l'ammoniac, montre que ce sel comporte deux hydrogènes acides par atome de phosphore et de soufre, ce qui élimine l'hypothèse d'un composé à chaîne plus longue, analogue à ceux obtenus par Lampe et Thilo.

Les clichés de poudre obtenus par diffraction des rayons X sont généralement peu nets, malgré tous les essais de recristallisation effectués.

Néanmoins les raies sont identiques aux raies fortes du disulfate de sodium. Le solide (A) pouvait donc être un mélange de $Na_2S_2O_7 + H_4P_2O_7$, ce dernier étant amorphe. Mais un mélange synthétique $Na_2S_2O_7 + H_4P_2O_7$ homogénéisé par agitation dans SO_2 liquide, possède un spectre de diffraction X sur lequel on peut distinguer les raies des deux constituants. Il faut donc admettre que si ce composé est :

— *un mélange, l'acide* $H_4P_2O_7$ *y est amorphe;*

— *un composé défini, il est amorphe et le disulfate proviendrait alors d'une légère décomposition.*

Cette dernière hypothèse serait à rapprocher des résultats de Lampe qui observe la formation de $K_2S_2O_7$ lors d'un léger chauffage du sel neutre plus condensé $K_3(SO_3PO_4SO_3)$.

En définitive le cliché X ne constitue pas une preuve de l'existence du sulfatophosphate, mais il ne semble pas être en contradiction avec une telle hypothèse.

Nous avons donc cherché alors à étudier le comportement de (A) en solution aqueuse.

La courbe de neutralisation de notre solide révèle la présence de plusieurs sauts d'acidité inégaux. Le premier correspond à la neutralisation de deux acidités fortes par molécule hypothétique $NaH_2PO_4SO_3$, le second semblant englober deux sauts, équivaut à la neutralisation d'une acidité faible. Ce résultat montre clairement que si notre solide est un composé défini, il est instable dans l'eau. L'étude plus précise de la courbe montre que le deuxième saut correspond à la neutralisation des acidités faibles des ions $H_2PO_4^-$ et $H_2P_2O_7^{2-}$. Cette hypothèse est confirmée par chromatographie sur papier.

Quel que soit le pH du milieu dans lequel nous effectuons l'hydrolyse, nous obtenons toujours un mélange de SO_4^{2-}, PO_4^{3-} et $P_2O_7^{4-}$. Un mélange synthétique $Na_2S_2O_7 + H_4P_2O_7$, mis en solution dans les mêmes conditions ne contient, immédiatement après hydrolyse, que les espèces sulfate et pyrophosphate.

Le présence de diphosphate dans le cas d'un composé défini ne peut s'expliquer que par l'intervention d'une condensation partielle, et coupure des ponts P—O—S.

Ces divers essais, ainsi qu'une étude par spectroscopie infrarouge et Raman (présentant des bandes larges, ou une fluorescence importante dans le deuxième cas) ne nous ont pas permis de trancher quant à la nature du composé (A).

Nous avons été alors amené à entreprendre une étude purement chimique, en particulier, l'action du chlorure de thionyle.

Un récent travail [11] a montré que les composés dissymétriques étaient généralement coupés par le chlorure de thionyle. On constate effectivement que le mélange $Na_2S_2O_7 + H_4P_2O_7$ (composés symétriques), ne réagit pas avec $SOCl_2$ à température ordinaire, contrairement au produit de la réac-

tion $HSO_3Cl + NaH_2PO_4$. Ce dernier donne avec $SOCl_2$ un solide ne présentant que des acidités fortes en solution aqueuse. Les courbes de neutralisation évoluent lentement avec le temps. Il apparaît progressivement une acidité faible qui correspond à la seconde acidité de H_3PO_4. Une étude par chromatographie sur papier révèle la présence des ions : PO_4^{3-}, $(PO_3^-)_3$ et une autre espèce ayant un R_f voisin d'un polyphosphate.

Nous n'avons pu encore identifier cette dernière dont le $R_f = 0{,}20$. Celle-ci peut être un polyphosphate (ne pouvant provenir que de l'hydrolyse prolongée) ou un composé phosphore-soufre stable dans l'eau.

La réaction de $SOCl_2$ bien que très complexe, élimine l'hypothèse du mélange $H_4P_2O_7$ et $Na_2S_2O_7$ et est en faveur d'un sulfatophosphate. Nous pensons donc avoir isolé dans le nitrométhane par la réaction $NaH_2PO_4 + HSO_3Cl$, un composé correspondant à la formule $NaH_2PO_4SO_3$. Nous espérons dans l'avenir par l'utilisation de solvants, apporter d'autres preuves en faveur de son existence.

Des essais en cours, montrent que l'on peut généraliser la réaction (V) pour l'obtention de composés phosphore-soufre plus condensés en remplaçant le dihydrogénophosphate par le dihydrogénodiphosphate.

(*) Séance du 21 février 1972.

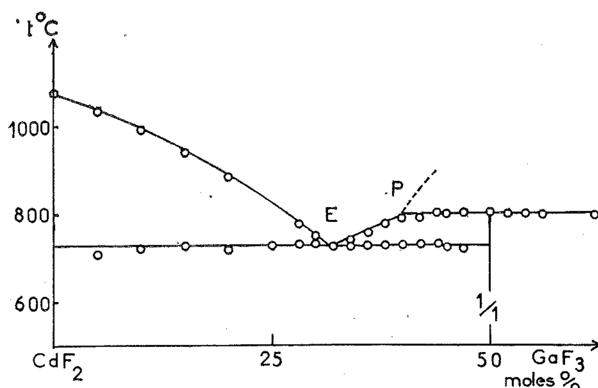
(1) E. Thilo et G. Blumenthal, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 77, 1966, p. 348.
(2) F. von Lampe, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 367, 1969, p. 188.
(3) F. von Lampe, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 368, 1969, p. 101.
(4) M. Jacquelain, *Ann. Chim. et Phys.*, 70, 1839, p. 317.
(5) Prinvault, *Chem. Ber.*, 5, 1872, p. 435.
(6) Freidheim et Motzkin, *Z. anorg. Chem.*, 6, 1894, p. 292.
(7) M. P. Poni et R. Cernatescu, *Ann. Sci. Univ. Jassy*, 28 (1), 1942, p. 1.
(8) L. F. Audrieth, J. R. Mills et L. E. Netherton, *J. Phys. Chem.*, 58, 1954, p. 482.
(9) M. Wartel, S. Noël et J. Heubel, *Revue Chim. min.*, 4, 1967, p. 181.
(10) J. C. Fischer, *Thèse 3e cycle*, Lille, 1972.
(11) Y. Auger, *Thèse Ingénieur-Docteur*, Lille, 1970.

Université des Sciences et Techniques de Lille I,
Chimie minérale I C.8,
B. P. nº 36,
59-*Villeneuve-d'Ascq, Nord.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Fluorures ternaires de gallium et de cadmium, de gallium et de manganèse.* Note (*) de MM. **Jean Chassaing** et **Pierre Julien**, présentée par M. Gaston Charlot.

Un seul type de composé : $MGaF_5$ est identifié dans chaque binaire GaF_3-MF_2 (M = Cd, Mn). Le composé du cadmium est orthorhombique : $a = 20{,}26$ Å, $b = 7{,}49$ Å, $c = 9{,}82$ Å avec 16 motifs par maille, il se décompose par péritexie à 805°C. Celui du manganèse $MnGaF_5$ est dimorphe : α-orthorhombique, $a = 15{,}43$ Å, $b = 7{,}41$ Å, $c = 6{,}26$ Å avec 8 motifs par maille, et β-orthorhombique, isotype de $CdGaF_5$, $a = 19{,}69$ Å, $b = 7{,}35$ Å, $c = 9{,}67$ Å avec 16 motifs par maille. Le diagramme d'équilibre liquide-solide GaF_3-CdF_2 est tracé par analyse thermique différentielle.

Nous avons étudié le système GaF_3-CdF_2 par réaction dans l'état solide et par analyse thermique différentielle pour des échauffements de 60, 120 et 300°C/h. Les mixtes sont préalablement recuits en creuset de platine, sous argon sec, pendant 24 h. Un seul composé est mis en évidence : $CdGaF_5$ isotype de $CaGaF_5$ β étudié par J. Grannec [(1), (2)] et de $CdCrF_5$



étudié par A. de Kozak (3); il est orthorhombique avec comme paramètres $a = 20{,}26$ Å, $b = 7{,}49$ Å et $c = 9{,}82$ Å, la densité prise à 24°C : 4,90 implique 16 groupements formulaires par maille, les règles d'existence ne sont cependant pas les mêmes que celles qui entraînent pour $CaGaF_5$ β le groupe d'espace C_{222_1}, D_2^5. $CdGaF_5$ se décompose par réaction péritectique à 805°C en donnant GaF_3 cristallisé.

Le tableau I rassemble les principales données du diagramme d'équilibre liquide-solide (*fig.*).

L'étude du système GaF_3-MnF_2, dans l'état solide en tube scellé de nickel, révèle l'existence d'un composé : $MnGaF_5$ dimorphe.

TABLEAU I

GaF (moles %)	$t \pm 5^{\circ}C$	
0	1076	CdF_2
32	730	Eutectique E
40	805	Péritectique P
50	805 (déc.)	$CdGaF_5$

TABLEAU II

$CdGaF_5$

d (Å)	$\frac{I}{I_0}$	h k l
5,04	17	4 0 0
4,94	11	0 0 2
4,49	41	4 0 1
4,45	11	3 1 1
4,04	10	1 1 2 / 5 0 0
3,535	96	4 0 2
3,514	18	2 2 0 / 3 1 2
3,307	100	2 2 1
2,858	68	2 2 2
2,754	13	4 0 3 / 5 2 0
2,526	18	8 0 0
2,514	14	6 2 0
2,498	15	0 3 0 / 7 0 2
2,484	17	1 3 0
2,450	8	8 0 1 / 1 2 3
2,250	15	8 0 2 / 9 0 0
2,229	11	6 2 2 / 7 2 1
2,216	8	4 2 3 / 1 3 2
2,027	21	10 0 0 / 5 1 4
2,007	26	2 2 4 / 6 3 0
2,001	22	8 0 3
1,872	27	10 0 2 / 0 4 0
1,766	34	8 2 3 / 7 3 2
1,758	30	11 1 1 / 4 4 0

$MnGaF_5$ — β

d (Å)	$\frac{I}{I_0}$	k h l
4,85	7	0 0 2
4,39	19	4 0 1
3,448	100	4 0 2 / 2 2 0
3,242	49	2 2 1
2,803	23	2 2 2
2,697	9	4 0 3 / 3 1 3
2,455	7	8 0 0 / 6 2 0
2,423	6	0 2 3 / 1 3 0
2,382	5	8 0 1
2,357	6	1 3 1 / 5 1 3
2,191	3	8 0 2
2,171	7	1 3 2 / 3 1 4
2,034	3	5 3 1
1,984	7	5 1 4 / 2 2 4
1,957	25	8 0 3
1,938	17	0 4 0
1,804	4	0 4 1
1,781	3	3 1 5
1,726	18	8 2 3 / 7 3 2
1,720	17	4 4 0 / 0 4 2
1,690	6	5 1 5 / 2 4 2
1,638	10	12 0 0
1,628	15	9 3 0
1,620	10	4 4 2

$MnGaF_5$ — α

d (Å)	$\frac{I}{I_0}$	h k l
4,89	12	2 0 1
4,58	6	1 1 1
3,863	96	4 0 0
3,346	10	2 2 0
3,193	100	0 2 1
3,130	44	0 0 2
2,459	16	4 2 1
2,428	10	4 0 2
2,274	8	1 3 1
2,100	5	3 3 1
2,011	6	2 0 3
1,990	7	1 1 3 / 6 0 2
1,928	23	8 0 0 / 5 3 0
1,855	22	0 4 0
1,817	20	0 2 3 / 3 3 2
1,668	10	4 4 0 / 9 1 0
1,645	23	7 3 0 / 4 2 3
1,594	11	0 4 2 / 7 3 1
1,563	6	2 4 2 / 0 0 4
1,473	7	9 1 2 / 4 4 2

$MnGaF_5$ α forme « basse température », obtenue pure après un recuit de 4 jours à 520°C du mélange $GaF_3 + MnF_2$, est orthorhombique, $a = 15{,}43$ Å, $b = 7{,}41$ Å et $c = 6{,}26$ Å, la densité $d_{24}^0 = 4{,}09$ impose 8 motifs par maille. Ce composé est isotype de $MnCrF_5$, identifié par A. de Kozak [4], et étudié par G. Férey, M. Leblanc, C. Jacoboni et R. de Pape [5]; nous avons observé les mêmes conditions de réflexion que ces auteurs ($hkl : h + k = 2\,n$), qui proposent pour $MnCrF_5$ le groupe d'espace C *mmm*, D_{2h}^{19}.

La variété β est obtenue pure et bien cristallisée, après un recuit de 48 h à 620°C du mélange réactionnel $GaF_3 + MnF_2$, qui est ensuite porté à 700°C et trempé dans l'azote liquide; un refroidissement lent à partir de 620°C permet aussi de l'obtenir. $MnGaF_5$ β semble bien être la forme stable à « haute température », cependant, elle se conserve métastable à 520°C pendant plusieurs jours et ne redonne partiellement α qu'après recuit à 700°C et refroidissement lent; après décomposition à 820°C, un refroidissement lent conduit à la forme α seule.

Nous n'avons pas observé, par analyse thermique différentielle, la transformation polymorphique $\alpha \rightleftarrows \beta$, nous pouvons néanmoins, à partir de recuits successifs effectués entre 520 et 620°C, la situer entre 540 et 560°C.

$MnGaF_5$ β est orthorhombique, $a = 19{,}69$ Å, $b = 7{,}35$ Å et $c = 9{,}67$ Å, la maille, dont le volume est sensiblement le double de celui de la maille de la forme α, contient 16 motifs, $d_{24°} = 4{,}12$. Ce composé, comme $CdGaF_5$, est isotype de $CaGaF_5$ β [(1), (2)], les mêmes conditions de réflexion sont ici observées ($hkl : h + k = 2\,n$, $00\,l : l = 2\,n$).

$MnGaF_5$ β est paramagnétique, et obéit à la loi de Curie-Weiss dans le domaine de température exploré : 77-293 K; le moment effectif moyen observé est 5,75 μB, ce qui correspond au moment de spin pur du cation Mn^{++}; le rayon ionique de ce dernier, pour l'état de spin élevé et la coordinence 6 est 0,82 Å [6], il diffère sensiblement de celui de Cd^{++} 0,95 Å et de Ca^{++} 1,00 Å, les trois composés $MGaF_5$ sont pourtant bien isotypes.

Le tableau II rassemble les distances interréticulaires des composés étudiés dans ce travail.

(*) Séance du 21 février 1972.

(1) J. Ravez, J. Grannec, J. Portier et P. Hagenmuller, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 64.

(2) J. Grannec, *Thèse de Doctorat*, Bordeaux, 1970.

(3) A. de Kozak, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 2184.

(4) A. de Kozak, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1970 et *Rev. Chim. min.*, 8, 1971, p. 301.

(5) G. Férey, M. Leblanc, C. Jacoboni et R. de Pape, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 700.

(6) R. D. Shannon et C. T. Prewitt, *Acta. Cryst.*, 25 B, 1969, p. 925.

Laboratoire de Chimie minérale,
Université de Paris VI,
Tour 44, 11, quai *Saint-Bernard,*
75-*Paris*, 5e.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'instabilité, en présence de vapeur d'eau, du trimétaphosphate de lanthane trihydraté*, LaP_3O_9, 3 H_2O. Note (*) de Mme **Marie-Hélène Simonot-Grange** et M. **Daniel Gobled**, transmise par M. Louis Néel.

Sous l'action de la vapeur d'eau, le trimétaphosphate de lanthane hydraté se transforme en orthophosphate de lanthane. Cette transformation a été suivie en fonction du temps par thermogravimétrie et diffraction des rayons X.

Nous avons étudié l'action de la vapeur d'eau sur le trimétaphosphate de lanthane trihydraté, LaP_3O_9, 3 H_2O, afin de mettre éventuellement en évidence le caractère divariant de la déshydratation et de la réhydratation La position parfaitement symétrique, occupée par les trois molécules d'eau à l'intérieur d'une cavité cylindrique ([1]) rappelle en effet la structure particulière des zéolites ([2]).

Un échantillon de LaP_3O_9, 3 H_2O ([3]) est placé dans une thermobalance ([4]), sous une pression de vapeur d'eau constante de 16 Torr. Les courbes isothermes (de 25 à 210°C), traduisant, en fonction du temps, le nombre de moles d'eau fixées par mole de trimétaphosphate anhydre sont tracées (*fig.* 1) ; leur forme révèle une évolution différente suivant la valeur de la température :

— au-dessous de 80°C, après déshydratation partielle, il s'établit un équilibre divariant entre l'eau contenue dans l'échantillon et la vapeur d'eau;

— entre 80 et 200°C après une déshydratation partielle du même type, l'échantillon refixe plus ou moins vite une certaine quantité d'eau dont l'importance dépend de la température; cela suggère la formation de nouveaux composés. Le passage du palier obtenu à une température t_1, à celui obtenu à une température t_2, se fait par simple changement de température t_1, t_2. Il s'agit donc d'un équilibre divariant ([2]) entre la vapeur d'eau et une ou plusieurs phases dont nous préciserons plus loin la nature;

— au-dessus de 200°C, après déshydratation partielle, il s'établit un palier correspondant à une masse constante de l'échantillon.

Nous avons suivi par diffractométrie des rayons X ([5]) l'évolution de LaP_3O_9, 3 H_2O, en présence de vapeur d'eau, sous la même pression de 16 Torr, en fixant la température à 85°C. Durant toute la période de déshydratation aucune évolution du spectre de LaP_3O_9, 3 H_2O n'est observée. Au niveau du pseudopalier correspondant au minimum d'hydratation se manifestent successivement :

— la disparition rapide du spectre de LaP_3O_9, 3 H_2O;

— l'existence transitoire d'une phase désordonnée;

— l'apparition de nouvelles raies attribuables à l'orthophosphate de lanthane anhydre $LaPO_4$ ([6]).

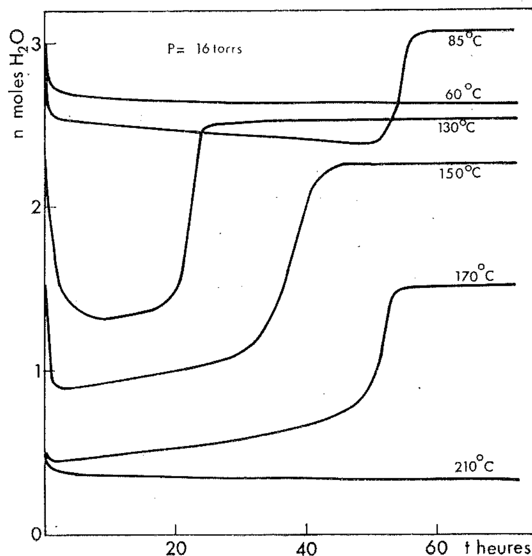
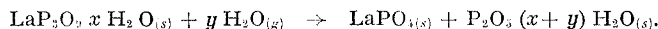


Fig. 1

Ainsi, sous l'action de la vapeur d'eau, le cycle $P_3O_9^{3-}$ se coupe pour donner l'anion PO_4^{3-} (transformation bien connue en milieu aqueux), suivant la réaction globale :



$$LaP_3O_9\, x\, H_2O_{(s)} + y\, H_2O_{(g)} \rightarrow LaPO_{4(s)} + P_2O_5\, (x+y)\, H_2O_{(s)}.$$

Le composé $P_2O_5\,(x+y)\,H_2O$ ne donne lieu à l'apparition d'aucun pic de diffraction.

Comme $LaPO_4$ est anhydre le caractère divariant des équilibres avec la vapeur d'eau est dû à la seule présence de $P_2O_5\,(x+y)\,H_2O$. Ce composé mis à l'air ambiant prend très vite la consistance d'une pâte visqueuse dont l'analyse par chromatographie en phase gazeuse ([3]) permet d'identifier la seule présence de l'anion PO_4^{3-}. Comme nous n'avons pas encore pu déterminer si l'ion PO_4^{3-} se formait au moment de la transformation ou postérieurement nous écrivons le composé sous la forme : $P_2O_5\,(x+y)\,H_2O$.

Sous une pression de vapeur d'eau de 16 Torr et avec une vitesse de chauffe de 25°C/h, on obtient une courbe de déshydratation, nombre de moles d'eau par mole LaP_3O_9 en fonction de la température analogue (*fig.* 2)

à celle que O. A. Serra et coll. [7] ont observée dans l'air avec une vitesse de chauffe de 150°C/h. Cette déshydratation se fait de la manière suivante :

— perte lente et réversible de l'eau comprise entre les degrés d'hydratation $3H_2O$ et 2,5 H_2O;

— perte brutale et irréversible de l'eau comprise entre les degrés d'hydratation 2,5 H_2O et 1 H_2O;

— départ lent et irréversible de la dernière molécule d'eau. A plus haute température (1050°C) intervient alors le départ de P_2O_5 [7] et la formation de $LaPO_4$.

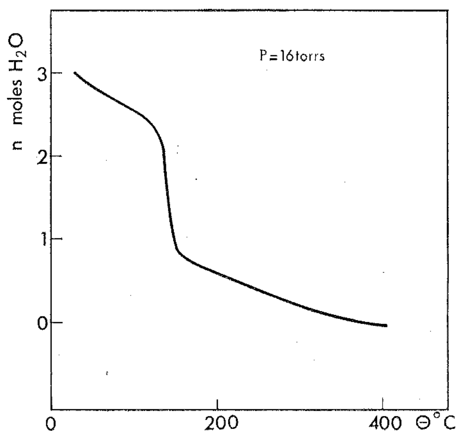


Fig. 2

Selon le procédé de déshydratation employé, par isotherme ou par montée de température, la formation de la phase finale $LaPO_4$ s'effectue donc de deux manières différentes : l'une suivant la réaction décrite précédemment l'autre suivant le schéma :



$$LaP_3O_9, 3\,H_2O_{(s)} \rightarrow LaP_3O_{9(s)} \rightarrow LaPO_{4(s)}.$$

L'ensemble de ces résultats suggère qu'il doit y avoir compétition entre la vitesse de déshydratation de LaP_3O_9, 3 H_2O et la vitesse de transformation des ions $P_3O_9^{3-}$ en PO_4^{3-}.

Conclusion. — Nous avons mis en évidence la transformation du trimétaphosphate de lanthane trihydraté en orthophosphate sous une pression de 16 Torr de vapeur d'eau dans le domaine de température 80-200°C. Par ailleurs, nous avons constaté que, à l'atmosphère ambiante, CeP_3O_9, 3 H_2O et PrP_3O_9, 3 H_2O isomorphes de LaP_3O_9, 3 H_2O [8] commencaient à évoluer au bout de six mois de préparation. Il ne serait

donc pas étonnant que, dans ces mêmes conditions, $LaP_3O_9, 3 H_2O$ se transforme aussi au bout de plusieurs mois voire même plusieurs années.

Le caractère divariant de l'eau contenue dans $LaP_3O_9, 3 H_2O$ ne peut donc pas être mis en évidence. Par contre, une étude plus approfondie de la cinétique de transformation de ces trois trimétaphosphates est poursuivie.

(*) Séance du 14 février 1972.

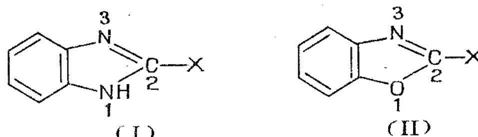
(1) M. BAGIEU-BEUCHER, I. TORDJMAN et A. DURIF, *Revue Chimie minérale*, 8, 1971, p. 753.
(2) M. H. SIMONOT, *Thèse Docteur ès Sciences*, Dijon, 1970.
(3) Préparation et analyse : A. Durif et coll.
(4) F. LAVANANT, *Thèse Ingénieur-Docteur*, Dijon, 1963.
(5) P. BARRET et N. GÉRARD, Brevet C. N. R. S. n° PU 921010.
(6) CARRON et coll., U. S. Geol. Survey, Bull. 1036-N. 1958, p. 253.
(7) O. A. SERRA et E. GIESBRECHT, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30, 1968, p. 793.
(8) M. BAGIEU-BEUCHER et A. DURIF, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 94, 1971, p. 440.

Laboratoire de Recherches
sur la Réactivité des Solides
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences,
6, boulevard Gabriel,
21-Dijon,
Côte-d'Or.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques sur la préparation et l'absorption dans l'ultraviolet moyen de quelques benzimidazoles et benzoxazoles 2-substitués.* Note (*) de M. **Panos Grammaticakis** et **Hervé Texier**, présentée par M. Georges Champetier.

Relations entre les effets spectraux des substitutions opérées sur le groupement $C_6H_5.C\equiv$ des composés : phényl-2 benzimidazole et phényl-2 benzoxazole, amino-2 (ou hydroxy-2) anile du benzaldéhyde et N-benzoyl-amino-2 (ou hydroxy-2) aniline.

Au cours de recherches chimiques et physiques sur les aniles [1] et les composés cycliques apparentés nous étions conduit à étudier l'absorption dans l'ultraviolet moyen de quelques benzimidazoles (I) et benzoxazoles (II) substitués en position 2.



(où X = alkyle, aryle ou aryloïde).

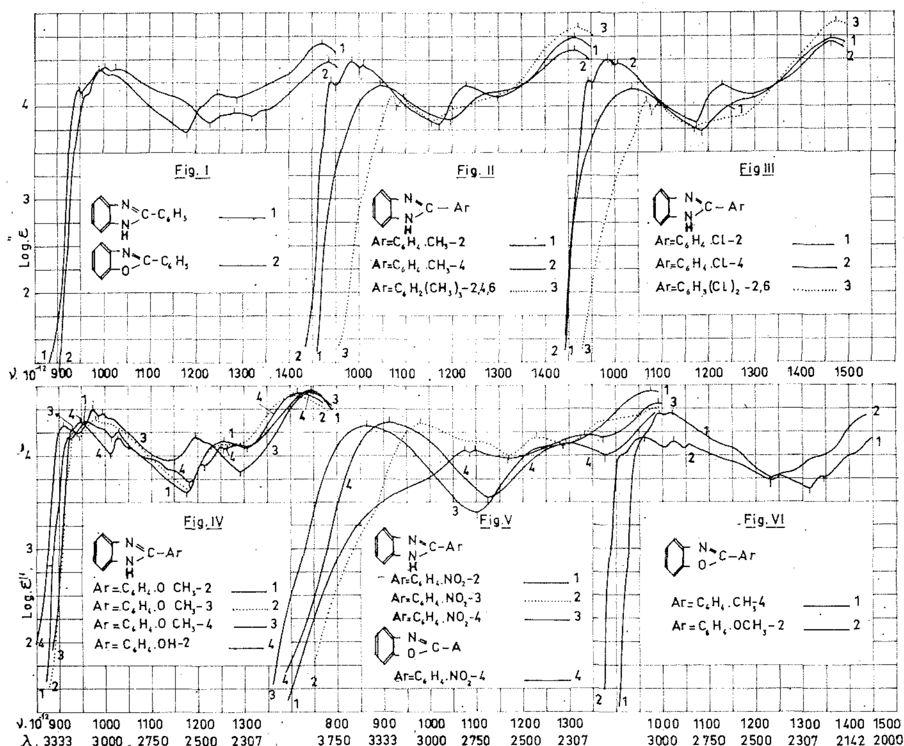
La présente Note contient quelques résultats concernant la préparation et l'absorption [2] de : phényl-2 benzimidazole [3] [286° [4]] et ses dérivés phénylsubstitués : méthyl-2- (222°), méthyl-4- (274°), triméthyl-2.4.6- (252°), chloro-2- [5] (231°), chloro-4- (289°) dichloro-2-6- (270°), méthoxy-2- (174°), méthoxy-3- (203°), méthoxy-4- (227°), hydroxy-2- [5] (242°), nitro-2- (270°; aig. jaunes) et (nitro-4-phényl)-2 benzimidazole [7] (329°; cristaux jaunes), phényl-2 benzoxazole [6] (102°; aig. dans l'éther) et ses dérivés phényl-2 substitués : méthyl-4- (116°; paillettes dans l'éther), méthoxy-2- [8] (60°; cristaux dans l'éther) et (nitro-4-phényl)-benzoxazole [7] (268°).

Les aryl-2 benzimidazoles ont été préparés [3] par chauffage à reflux pendant un temps très court (5'-6') des solutions nitrobenzéniques des *o*-aminoaniles des arylaldéhydes correspondants.

Les aryl-2 benzoxazoles ont été synthétisés [6] par traitement des *o*-hydroxyaniles correspondantes en solution acétique avec le tétraacétate de plomb ou par chauffage à reflux pendant un temps plus ou moins long (4-20 h) de la solution nitrobenzénique d'un mélange équimoléculaire d'*o*-aminophénol et d'arylaldéhyde.

Il est à noter que les mêmes méthodes appliquées à l'*o*-hydroxyanile du dichloro-2.6 (ou chloro-2) benzaldéhyde ne fournissent pas les ben-

zoxazoles correspondants mais des dérivés chlorométhylés des toluène et chlorotoluène. Cette interaction du chlore en ortho sur le noyau avec le groupement —CH=N— des aniles, observée également pour d'autres aniles ([9]) dans des conditions analogues, sera approfondie dans un mémoire ultérieur.



Grosso modo, les principales relations spectrales qualitatives entre les aryl-2 benzimidazoles et les aryl-2 benzoxazoles correspondants (*fig* I, VI) sont analogues à celles constatées pour tous les composés aromatiques et aromatoïdes azotés et oxygénés *isologues*. En plus, ces relations, surtout celles concernant les effets d'anticonjugaison, sont, dans une certaine mesure, différents de celles observées pour les arylidène-amino-2 (ou hydroxy-2) anilines, mais analogues aux relations constatées pour les N-aroyl-amino-2 (ou hydroxy-2) anilines et tous les composés cycliques aromatiques et aromatoïdes étudiés et contenant le groupement —N=C—Ar

[aryl-2- (indole, quinoléine, pyridine), aryl-2 (ou 3)- (diazine, triazine,

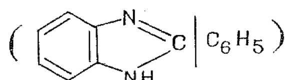
tétrazine, phénodiazine, diazole, triazole, phénodiazole, quinazoline, etc.) (recherches inédites. P. Grammaticakis)]. En particulier, on constate que :

1° Le passage du phényl-2 benzoxazole au phényl-2 benzimidazole se traduit, entre autres, par un déplacement des bandes A et B vers le visible plus fort pour celle-ci que pour celle-là (effet limite) et par l'augmentation dans l'intensité au delà de (1200) (*fig.* 1).

Il est noter que la cyclisation de la N-benzoyl-amino-2 aniline [10] en phényl-2 benzimidazole (*fig.* 1) produit, entre autres, une structuration et une forte augmentation dans l'intensité de sa bande A sans changement sensible dans la fréquence du maximum A. L'effet de structure sur la bande A est également observé pour la cyclisation de la N-formyl-amino-2 (ou hydroxy-2) aniline en benzimidazole (ou benzoxazole) et des anilines orthosubstituées (alkylées, arylidénés) en indoles [11].

Rappelons que l'effet légèrement bathochrome et très fortement hyperchrome de la phénylation-2 des benzimidazole et benzoxazole est semblable à l'effet de phénylation des composés aromatiques et aromatoïdes spectralement appartenant au type d'aniline (N-phényl-aniline, N-phényl-benzamide, etc.).

2° L'effet des orthosubstitutions (substituant transparent) sur le phényle du phényl-2 benzimidazole est fort et synergique. Les bandes A, surtout les fréquences des maximums A des phényl-2 benzimidazoles di-ortho-substitués sont voisines des bandes A du benzimidazole; le



est, comme il était à pressentir, très fortement affaibli par les diorthosubstitutions du phényle. Il en est de même, dans une certaine mesure, pour le phényl-2 benzoxazole.

Remarquons que les résultats de l'étude du comportement spectral envers les orthosubstitutions du groupement $C_6H_5—C{=}N—$ des différents composés aromatiques et aromatoïdes peuvent être utilisés pour l'éclaircissement de la structure de l'anile du benzaldéhyde d'après son absorption ultraviolet.

Nous poursuivons ces recherches en vue d'étudier le domaine de validité des relations spectrochimiques précédentes.

(*) Séance du 7 février 1972.

(1) P. Grammaticakis et H. Texier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 1323.

(2) Les mesures d'absorption des substances étudiées ont été effectuées sur leurs solutions dans l'alcool à 95 % et aux concentrations N/1000, N/2 000, N/10 000, N/20 000 et N/30 000.

Les courbes d'absorption des solutions cyclohexaniques de ces substances, très voisines de leurs courbes en solution alcoolique sauf parfois d'une structuration plus nette de la bande A, ne sont pas données ici.

(³) D. Jerchel, H. Fischer et M. Kbacht, *Liebig's Ann.*, 575, 1952, p. 162.

(⁴) Le nombre entre paranthèse indique le point de fusion lent sur le bloc Maquenne. Les composés étudiés purifiés par cristallisation dans l'alcool à 95 % se présentent sous forme de prismes ou aiguilles incolores sauf indication contraire. Leur analyse élémentaire (C, N, H, O, Cl) est en accord avec leur formule élémentaire.

(⁵) D. W. Hein, R. Y. Alheim et J. J. Leavich, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1959, p. 427.

(⁶) F. F. Stephens et J. D. Bower, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 2971; 1950, p. 1722.

(⁷) K. Nakagawa et J. Sugita, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), 12, (10), 1964, p. 1135.

(⁸) V. V. Somayajulu et N. V. Subba Rao, *Proc. Indian Acad. Sc.*, Section A, 59 (6), 1964, p. 396.

(⁹) P. Grammaticakis, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1949, p. 767 et Recherches inédites.

(¹⁰) P. Grammaticakis, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1951, p. 534.

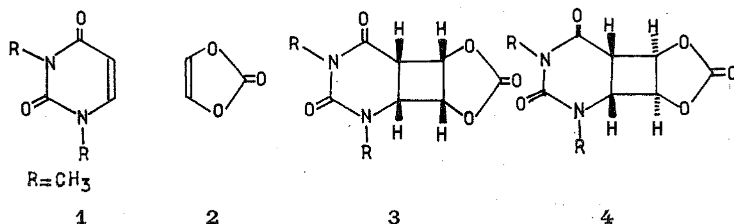
(¹¹) P. Grammaticakis, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1949, p. 134.

Laboratoire
de Physique expérimentale moléculaire
de la Faculté des Sciences,
Tour 22,
11, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris*, 5e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cycloadditions photochimiques : préparation de dérivés cyclobutaniques en série pyrimidine et hydrate de carbone.* Note (*) de MM. **René Beugelmans, Jean-Louis Fourrey, Stephan-Dov Gero**, Mme **Marie-Thérèse Le Goff**, MM. **Daniel Mercier** et **Victorin Ratovelomanana**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Les réactions de « photoannelation » intermoléculaire sont d'un grand intérêt, tant pour les problèmes que posent l'étude de leur mécanisme que pour leur application en synthèse ([1]).

Dans le présent travail, ce sont les cycloadditions conduisant à des dérivés cyclobutaniques en série pyrimidinique ou hydrate de carbone qui ont retenu notre attention. En effet, l'obtention de ces composés, jusqu'à maintenant inconnus, peut présenter un intérêt biologique. Dans le cas des pyrimidines il s'agit d'une nouvelle modification qui rappelle les dérivés cyclobutaniques qui se forment lors de la photoinactivation des ADN par les coumarines ou les furo-coumarines [([2]), ([3])]. Dans le deuxième cas, on peut envisager l'accès à une grande variété de sucres branchés, composants de divers antibiotiques ([4]).



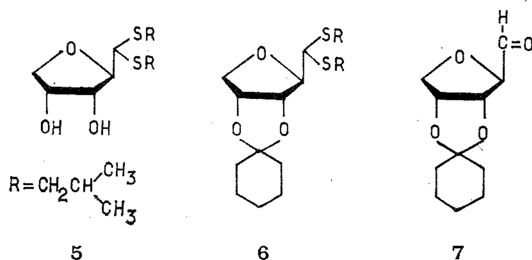
Dans cette Note nous décrivons la préparation des dérivés cyclobutaniques fonctionnalisés **3**, **4**, **9** et **10** que nous obtenons en faisant appel au carbonate de vinyle **2**. Ce dernier, sous l'influence de la lumière, s'additionne à certains composés insaturés ([5]).

1. Addition du carbonate de vinyle **2** sur le diméthyl-1.3 uracile **1**. — Lorsque l'on irradie ([6]) une solution acétonique de diméthyl-1.3 uracile **1** en présence de carbonate de vinyle **2**, on observe que le composé pyrimidinique disparaît rapidement. La chromatographie du mélange réactionnel conduit à l'isolement de deux produits principaux A (F 169-170°) et B (F 187-188°), en proportion égale (Rdt total 70 %). Il s'agit des deux composés isomères $C_9H_{10}O_5$ ([7]) qui résultent de l'addition 1 : 1 du carbonate de vinyle **2** sur **1**.

La formation de ces composés présente une grande analogie avec l'obtention des dimères de type cyclobutanique du diméthyl-1.3 uracile **1** ([8]).

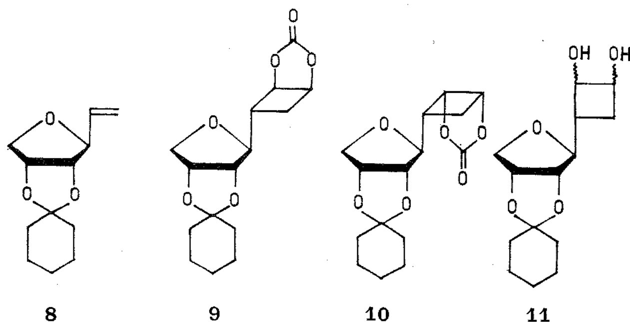
Ceci suggère que les deux composés doivent avoir les structures **3** et **4**. En effet, l'absence d'absorption ultraviolette au-dessus de 210 nm montre qu'il s'agit de dérivés du dihydro-5.6 uracile. Par ailleurs, les structures **3** et **4** sont en accord avec les données de la RMN.

100 Mc, solvant : CD_3CN. Composé A, protons $N\text{-}CH_3$: δ 1,46 (3 H); δ 1,52 (3 H); protons cyclobutaniques : δ 1,90 (1 H) ; δ 2,05 (1 H) et δ 2,52 (2 H). Composé B, protons $N\text{-}CH_3$: δ 1,43 (3 H), δ 1,53 (3 H); protons cyclobutaniques : δ 1,95 (1 H); δ 2,08 (1 H) et δ 2,60 (2 H).



2. Addition du carbonate de vinyle **2** sur l'oléfine **8**. — L'oléfine **8** a été préparée à partir du diisobutyldithioacétal, du 2.5-anhydro-D-ribose [9]. En traitant **5** avec la cyclohexanone en présence de résine « Amberlite » IR 120 (H^+), on obtient le cétal correspondant **6** (Rdt 80 %), $É_{0,08}$ 174°, $[\alpha]_D$ — 34°,5 ($c = 2$ $CHCl_3$). Ce dernier, après clivage du groupement dithioacétal par le chlorure mercurique, conduit à l'aldéhyde **7** (Rdt 90 %); *p*-nitrophénylhydrazone, F 159-160°, $[\alpha]_D$ — 68° ($c = 1$ $CHCl_3$).

L'aldéhyde **7** traité par le méthylène-triphényl phosphoranne dans le DMSO fournit l'oléfine **8** (Rdt 35 %; $É_{0,4}$ 80°; $[\alpha]_D$ — 78° ($c = 0{,}92$ $CHCl_3$).



L'oléfine **8** est irradiée [6] en solution acétonique et, après chromatographie du produit de la réaction, la CCM montre la présence de deux produits C et D qui n'ont pas pu être séparés. L'analyse élémentaire [7]

de ce mélange ($C_{15}H_{20}O_6$), la présence d'une bande carbonyle en infrarouge (1796 cm^{-1}) et le spectre de masse (M^+ 196), suggèrent que ces deux produits proviennent bien de la cycloaddition du carbonate de vinyle **2** sur l'oléfine **8**. Par conséquent, les produits doivent avoir les structures montrées en **9** et **10**.

L'hydrolyse alcaline du mélange **9** + **10** fournit les diols **11** correspondants, qui, après brosylation, ont été séparés par CCM préparative et caractérisés; l'un, F 114-116°; $[\alpha]_D$ 0 (c = 1 $CHCl_3$) et l'autre, F 164-166°; $[\alpha]_D$ — 184° (c = 0,45 $CHCl_3$). Deux dérivés benzoylés des diols **11** ont également été préparés et caractérisés, l'un $É_{0,02}$ 220°; $[\alpha]_D$ + 26°,6 (c = 0,6 $CHCl_3$) et l'autre, $É_{0,01}$ 230°; $[\alpha]_D$ — 94° (c = 0,45 $CHCl_3$).

Il faut noter ici que dans ce cas, comme dans le précédent, il n'a pas été possible d'assigner les structures **3** ou **4** et **9** ou **10** au moyen de la RMN. La solution de ces problèmes par analyse radiocristallographique aux rayons X est en cours dans notre Institut.

(*) Séance du 14 février 1972.

(1) P. de Mayo, *Accounts Chem. Res.*, 4, 1971, p. 41.

(2) E. Krajewska et S. Shugar, *Science*, 173, 1971, p. 435.

(3) M. A. Pathak et D. M. Kramer, *Biochim. Biophys. Acta*, 195, 1969, p. 197.

(4) J. S. Brimacombe, *Angew. Chem. Intern. Edit.*, 10, 1971, p. 236.

(5) W. Hartmann, *Chem. Ges. Ber.*, 104, 1971, p. 2864; J. Tancrede et M. Rosenblum, *Synthesis*, 1971, p. 219; R. H. Grubbs, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 6693.

(6) Nous avons utilisé une lampe « Hanau » Q 81 dont le rayonnement était filtré par du « pyrex ».

(7) Les résultats des analyses élémentaires sont en parfait accord avec les formules brutes proposées.

(8) D. Elad, I. Rosenthal et S. Sasson, *J. Chem. Soc.*, (C), 1971, p. 2053.

(9) H. Zinner, H. Brandhoff, H. Schmandke, H. Kristen et R. Haun, *Chem. Ges. Ber.*, 92, 1959, p. 3151.

Institut de Chimie des Substances naturelles du C. N. R. S., 91-Gif-sur-Yvette, Essonne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'identification structurale par spectrométrie d'une pyrimidodiazépine, due à la condensation de l'acétone avec le diamino-4.5 diméthyl-1.3 uracile.* Note (*) de MM. **Dang Quoc Quan**, **Raymond Caujolle** et Mlle **Thi Bang Tam Dang**, présentée par M. Henri Normant.

Le diamino-4.5 diméthyl-1.3 uracile se condense avec l'acétone ou avec l'hydroxy-4 méthyl-4 pentanone-2 pour donner une pyrimidodiazépine dont la structure a été déterminée par spectrométrie.

Nous avons déterminé récemment [1] la structure d'une benzodiazépine formée par condensation de l'*o*-phénylène diamine OPDA soit avec l'acétone sous catalyse acide, soit à chaud avec l'hydroxy-4 méthyl-4 pentanone-2 (diacétone alcool) ou l'oxyde de mésityle : c'était la triméthyl-2.2.4 dihydro-2.3 1 H-benzodiazépine-1.5 (I) : les caractéristiques spectrales sont réunies dans le tableau.

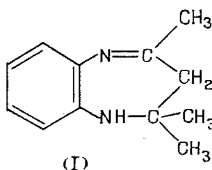
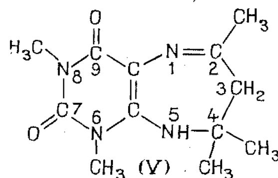
Le diamino-4.5 diméthyl-1.3 uracile, DADMU (1 mole) se condense encore plus facilement, sans catalyseur, avec l'acétone (2 moles), à froid ou mieux, à chaud, avec l'élimination de 2 moles d'eau, pour donner un corps jaune cristallisé $C_{12}H_{18}N_4O_2$, F 169° [2]. Ce même composé s'obtient par chauffage à reflux du DADMU avec l'oxyde de mésityle, ou mieux avec le diacétone alcool : Rdt 50 %.

Par analogie avec la structure quinoxalinique (II) admise par Ekeley et Wells [3] pour le dérivé de condensation de l'*o*-phénylène diamine avec l'acétone, nous avions énoncé l'hypothèse d'une structure ptéridinique (III).

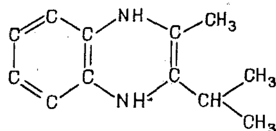
En réalité, comme pour le dérivé de condensation entre l'OPDA et l'acétone [1], on peut envisager de nombreuses structures différentes. Suivant les schémas de condensations [[1], [3], [4]], il peut apparaître une cétimine acyclique, une imidazoline, une pyridazine, une diazépine, ou une oxazépine. La similitude des conditions de réaction de l'oxyde de mésityle (ou du diacétone alcool) sur le DADMU ou sur l'OPDA [[1], [3], [4]], ou sur l'*o*-aminophénol [4] conduisent à prévoir que les structures les plus probables sont les structures pyrimidodiazépiniques (IV) et (V), ou la structure pyrimidooxazépinique (VI) [cette dernière dérivant d'une forme tautomère du DADMU [6]].

Les caractéristiques principales en infrarouge et RMN du composé de condensation DADMU-acétone, réunies dans le tableau, montre la grande similitude avec le dérivé OPDA-acétone.

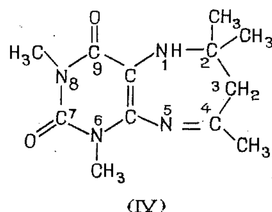
TABLEAU DES CONSTANTES

	OPDA-acétone	DADMU-acétone
	 (I)	 (V)
Infrarouge (*)...	3 300 cm^{-1} (fort, aigu) : ν (NH)	3 310 cm^{-1} (fort, aigu) : ν (NH)
RMN (**) $\delta . 10^6$...	2,79, bande large, 1 H, NH	3,52, bande large, 1 H, NH
	1,27, s., 6 H, C $(CH_3)_2$	1,32, s., 6 H, C $(CH_3)_2$
	2,25, s., 3 H, CH_3—C=N	2,38, s., 3 H, CH_3—C=N
	2,13, s., 2 H, $\underline{CH_2}$ (C=N, C—NH—)	2,22, s., 2 H, $\underline{CH_2}$ (C=N—, C—NH—)
	6,5-7,2, m., 4 H aromatiques	3,30, s., 2 H, 2 N.CH_3

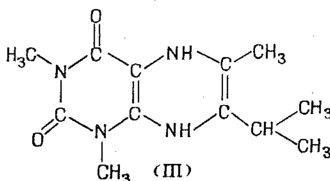
(*) Infrarouge dans KBr ou CCl_4.
(**) RMN : 60 MHz, dans CCl_4, TMS interne (5).
s. : singulet; m. : multiplet.



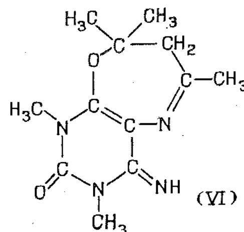
(II)



(IV)



(III)



(VI)

En RMN, on a dans l'ensemble le même spectre que pour (I), à part le fait que le multiplet des quatre protons aromatiques est remplacé par le singulet de six protons dû aux deux NCH_3. Ce dernier est dédoublé en deux pics égaux dans un solvant polaire comme $CDCl_3$ ($\delta . 10^6 = 3,37$ et 3,40).

Le spectre RMN serait compatible aussi bien avec les structures (IV) et (V) que (VI), mais incompatible avec la structure ptéridinique (III) où le CH $(CH_3)_2$ donnerait lieu à des couplages. Mais la structure (VI) est infirmée par les faits qui suivent.

En infrarouge, entre 3 600 et 3 000 cm^{-1}, un pic unique fort et aigu, pratiquement a la même fréquence que pour (I), et ce, dans KBr comme en solution étendue dans CCl_4, donc attribuable à un NH libre comme dans (I). Ceci convient à la structure (V) plutôt qu'à (IV) où le NH donnerait lieu à une chélation avec l'oxygène du CO voisin donc à une fréquence nettement inférieure et plutôt que (VI) où le C=NH donnerait une fréquence différente.

La structure (V) est confirmée :

— par les *autres bandes caractéristiques en infrarouge* (dans CCl_4 en cm^{-1}). ν (CH_3 asym.) : 2 960 (F); ν (CH_3 sym.) : 2 870 (ép. f.); ν (CH_2 asym.) : 2 920 (ép. M.); ν (CH_2 sym.) : 2 850 (ép. f.); δ ($C(CH_3)_2$) : 1 380 (F) et 1 370 (F); ν (CO) : 1 685 (F) et 1 620 (M); ν (C=N) : 1 640 (F) et ν (C—C) : 1 600 (M) (sym. : symétrique; asym. : asymétrique; F : fort, M : moyen, f : faible, ép. : épaulement);

— par *l'hydrogénation* (Pd + C + Et OAc), qui fait disparaître les bandes ν (C=N) à 1640 et ν (C=C) à 1600, donnant un dérivé tétrahydrogéné $C_{12}H_{22}N_4O_2$ (F 207°) compatible avec les deux doubles liaisons C=C et C=N du cycle diazépinique (V), alors que l'oxazépine (VI) se prêterait à une hexahydrogénation;

— par *la nitrosation* : le nitrite de sodium en solution chlorhydrique donne un dérivé dinitrosé jaune $C_{12}H_{16}N_6O_4$ (F 190° décomposition) incompatible avec la structure (VI), mais compatible avec la structure (V), le NH se transformant en N—NO (nitrosamine) [ν (N=O) : 1450 cm^{-1}] et N=C—CH_2 en N=C—C=NOH [ν (C=N) : 1660 cm^{-1}] et [ν (OH) associé : 3 300 cm^{-1}].

En conclusion, les données expérimentales permettent d'attribuer au composé de condensation entre l'acétone et le DADMU, la structure pyrimidodiazépinique (V) : diméthyl-6.8 dioxo-7.9 tétrahydro-6.7.8.9 pyrimido-[4.5-*f*] triméthyl-2.4.4 dihydro-3.4 5 H-diazépine-1.5.

(*) Séance du 24 janvier 1972.

(1) Dang Quoc Quan, R. Caujolle et Thi Bang Tam Dang, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1518.

(2) Dang Quoc Quan et R. Caujolle, *Toulouse Pharmaceutique*, 18, (2), 1970, p. 19; Résumé in *Ann. pharm. fr.* 29 (4), 1971, p. 309.

(3) J. B. Ekeley et R. J. Wells, *Chem. Ber.*, 38, 1905, p. 2259.

(4) W. Ried et P. Stahlhofen, *Chem. Ber.*, 90, 1957, p. 815.

(5) Spectres RMN enregistrés sur le « Perkin-Elmer R 12 » par G. Comminges, Laboratoire de J. P. Laurent, U. E. R. des Sciences de Toulouse, Dir. F. Gallais.

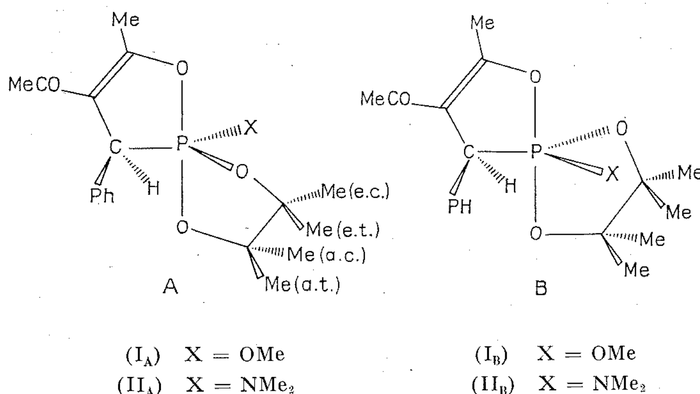
(6) Dang Quoc Quan et R. Caujolle, *Toulouse Pharmaceutique*, 17 (1), 1970, p. 51-55; *Ann. Phar. fr.*, 28 (9-10), 1970, p. 604.

Centre de Recherches sur les Toxicités et U. E. R. des Sciences pharmaceutiques, 31, allées Jules-Guesde, 31-Toulouse, Haute-Garonne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Produits d'addition 1 : 1 de la benzylidène-3 pentanedione-2.4 avec le diméthylamino-2 et le méthoxy-2 tétraméthyl-4.5 dioxaphospholanne-1.3.2 : mise en évidence d'un double mécanisme de réarrangement de la structure pentacoordinnée.* Note (*) de MM. **Daniel Bernard** et **Ramon Burgada**, présentée par M. Henri Normant.

L'étude de RMN de ^{1}H et ^{31}P, à température variable des produits d'addition décrits, constitués de deux diastéréoisomères (I_A et I_B, II_A et II_B) met en évidence deux mécanismes de réorganisation interne des coordinats : l'un consiste formellement en une rotation du cycle dioxaphospholanne, l'autre met en équilibre les diastéréoisomères par inversion du centre chiral pentacoordinné.

Les spirophosphorannes (I) et (II) ont été préparés respectivement par addition, dans le chlorobenzène à température ambiante, du méthoxy-2 tétraméthyl-4.5 dioxaphospholanne-1.3.2 et du diméthylamino-2 tétraméthyl-4.5 dioxaphospholanne-1.3.2 sur la benzylidène-3 pentanedione-2.4. (I_A) (F 135°C) et (II_A) (F 155°C) ont été isolés de (I) et (II) par cristallisation fractionnée dans l'éther éthylique.



(I_A) X = OMe (I_B) X = OMe

(II_A) X = NMe_2 (II_B) X = NMe_2

Les spectres RMN de ^{31}P à 24 MHz dans C_6H_5Cl de (I) et (II) présentent deux signaux attribuables à des atomes de phosphore pentacoordinné et correspondant aux structures des deux diastéréoisomères possibles **A** et **B**. En élevant la température jusqu'à 160°C on observe ni modification des déplacements chimiques, ni apparition de nouveaux signaux; par contre, on observe une variation réversible du pourcentage relatif des deux diastéréoisomères.

Les spectres en RMN du proton (r. m. p.) à 60 et 100 MHz dans C_6H_5Cl présentent deux séries de signaux correspondant aux deux structures **A** et **B**.

Les spectres de r. m. p. de (I_A) et (II_A) présentent à champ fort quatre singulets d'égale intensité attribuables aux quatre méthyles du cycle dioxaphospholanne, ce qui correspond à une inéquivalence des positions axiale *cis* (a. c.), axiale *trans* (a. t.), équatorial *cis* (e. c.), équatorial *trans* (e. t.) (groupement méthyle porté par un carbone lié à un oxygène axial ou équatorial et orienté en *cis* ou en *trans* par rapport au groupement extracyclique). L'un de ces singulets est déplacé vers les champs forts de $0,8.10^{-6}$ par rapport aux trois autres singulets, ceci résulte de l'effet anisotropique du noyau phényle ce qui n'est possible que dans la structure **A**. Dans la structure **B**, cet effet anisotropique se fait sentir sur le groupement extracyclique qui est déplacé vers les champs forts de $0,3.10^{-6}$.

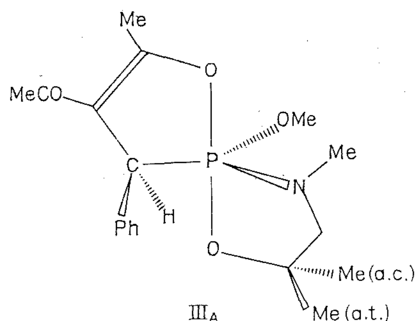
TABLEAU

	I_A	I_B	II_A	II_B
$\delta\ ^{31}P\ [10^{-6}\ (H_3PO_4)]$	+13	+17,5	+17	+24,5
Pourcentage (20°C)	85	15	50	50
» (160°C)	75	25	65	35
RMN (^1H δ TMS, 10^{-6}; J_{P-H} en Hz)				
Proton benzylique	4,10 (23,2)	4,25 (24)	3,95 (19,5)	4,15 (24)
Groupe extracyclique	3,50 (13,5)	3,10 (13,2)	2,60 (9,75)	2,30 (8,65)
MeCO	2,50	2,45	2,50	2,45
Me—C=C	1,80	1,80	1,88	1,77
Me (Cycle dioxaphospholanne) à 20°C.	(a. c.) 1,20 (e. c.) 1,02 (a. t.) 0,87 (e. t.) 0,17	∼1,1 coales.	(a. c.) 1,15 (e. c.) 1,00 (a. t.) 0,82 (e. t.) 0,15	1,25 1,15 1,12 1,07
Me (Cycle dioxaphospholanne) à 160°C.	0,95 0,75	1,20 1,15	coalesc.	1,20 1,15

Il est possible d'attribuer à chaque méthyle du cycle dioxaphospholanne un déplacement chimique par corrélation avec le spectre de r. m. p. de (III), qui est obtenu, par addition du méthoxy-2 diméthyl-5 oxazaphospholanne-1.3.2 sur la benzylidène-3 pentanedione-2.4, sélectivement sous forme du diastéréoisomère de structure **A**. La conformation de (III_A) est déterminée d'une manière univoque d'après la loi des électronégativités de Muetterties-Mahler-Schmutzler [1], les deux groupes méthyle occupent les sites axiaux *cis* et *trans*.

Par contre le diméthylamino-2 diméthyl-5 oxazaphospholanne-1.3.2 donne dans les mêmes conditions un produit d'addition IV à 70 % de structure **A** (δ ^{31}P + 35,5.10^{-6}) et 30 % de structure **B** (δ ^{31}P + 29,5.10^{-6}).

En r. m. p., on observe à température ambiante une épimérisation lente de (I_A) et (II_A) respectivement en (I_B) et (II_B) ; à 40°C, l'épimérisation est complète. Vers 50°C pour (I_A) et 120°C pour (II_A), les quatre singulets des groupes méthyle du cycle dioxaphospholanne coalescent et se résolvent respectivement vers 120 et 180°C en deux singulets correspondant chacun à deux méthyles. Les singulets des diastéréoisomères de structure **B** coalescent à températures plus basses : (I_B) : 10°C, (II_B) : 80°C.



δ ^{31}P : + 23,5.10^{-6},

δ ^{1}H (H benzylique) : 3,98.10^{-6}, J_{P-H} = 24 Hz;

OMe : 3,44.10^{-6}, J_{P-H} = 13,5 Hz;

N—Me : 2,65.10^{-6}, J_{P-H} = 8 Hz;

MeCO : 2,48.10^{-6}, Me : 1,78.10^{-6};

$Me_{a.t.}$: 0,80.10^{-6}, $Me_{a.c.}$: 1,17.10^{-6}.

L'ensemble des autres signaux du spectre reste inchangé et l'on observe toujours les deux séries de signaux attribuables aux deux structures **A** et **B**, le phénomène est réversible en revenant à la température ambiante. A aucun moment, nous n'avons pu mettre en évidence par RMN de ^{1}H et ^{31}P la présence d'une forme ionique [([2]), ([3])].

Le mécanisme qui conduit à l'équilibre des deux diastéréoisomères se fait lentement par rapport à l'échelle de temps de la RMN (deux séries de signaux à haute température). Par contre, le mécanisme rendant les méthyles équivalents par une rotation formelle de 180° (échange des atomes d'oxygène axiaux et équatoriaux qui permute respectivement les positions des méthyles d'équatorial *cis* et *trans* en axial *trans* et *cis*) se fait rapidement par rapport à l'échelle de temps de la RMN.

La formation avec une très grande sélectivité du produit d'addition de structure **A** (I_A) et (III_A), lorsque le substituant extracyclique est un groupe méthoxy, n'est pas expliquée.

(*) Séance du 7 février 1972.

(1) E. L. Muetterties, W. Mahler et R. Schmutzler, *Inorg. Chem.*, 2, 1963, p. 613.

(2) F. Ramirez, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 3491.

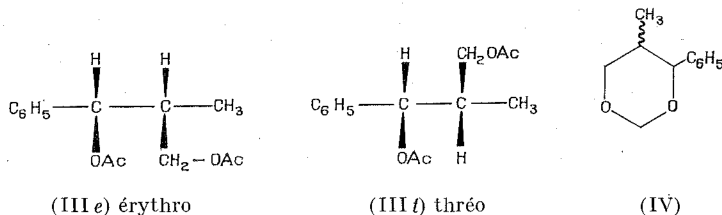
(3) D. Gorenstein et F. H. Westheimer, *J. Amer. chem. Soc.*, 92, 1970, p. 634.

Laboratoire de Synthèse organique,
E. R. A. 31,
Université Paris VI,
Tour 44-45,
11, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris*, 5e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Emploi du diacétate de méthylène dans la réaction de Prins. Condensation sur les phényl-1 propènes-1.* Note (*) de MM. **Gérard Ferrand** et **Jean Huet**, présentée par M. Henri Normant.

La condensation du diacétate de méthylène sur les phényl-1 propènes-1 est une réaction de Prins qui s'explique par la dissociation du diacétate de méthylène. Les produits formés sont des dioxannes 1-3 et des diacétates de diol 1-3. Ces derniers se forment avec une sélectivité bien meilleure que lors d'une réaction de Prins normale effectuée dans l'acide acétique.

Dans cette Note, nous décrivons les premiers résultats obtenus au cours de la condensation du diacétate de méthylène sur les alcènes. Bien que ce réactif ait été déjà utilisé [(1), (2)], on trouve peu de renseignements concernant le mécanisme et la stéréochimie de son addition sur les alcènes. Avec les phényl-1 propènes-1 *cis* (II *c*) et *trans* (II *t*) on obtient un mélange de diacétates des méthyl-2 phényl-3 propane diols 1-3 (III) et des phényl-4 méthyl-5 dioxannes 1-3 (IV) (tableau I).



(III *e*) érythro (III *t*) thréo (IV)

L'addition *trans* sur le phényl-1 propène-1 *trans* conduit à un dérivé érythro; avec le dérivé *cis* le produit obtenu a la structure thréo.

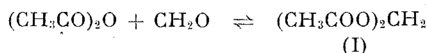
L'addition *trans* de deux molécules de formaldéhyde sur un alcène *trans* conduit à un dioxanne *cis* et l'addition *trans* sur un alcène *cis* à un dioxanne *trans*.

Tableau I

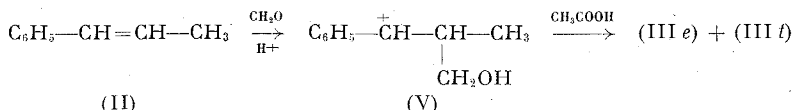
	Composition du milieu réactionnel (%)				Stéréochimie	
	(II)	(III *e*) + (III *t*)	(IV *c*) + (IV *t*)	(III)/(IV)	(III *e*)/(III *t*)	(IV *c*)/(IV *t*)
(II *t*) (*)......	14	69,5 (86)	16,5 (14)	4,4	62/38	40/60
(II *c*) (*)......	44	42 (75)	14 (25)	3	55/45	34/66

(*) Temps de réaction : 72 h, $t = 25°C$; CH_3COOH, H_2SO_4 (130/1).

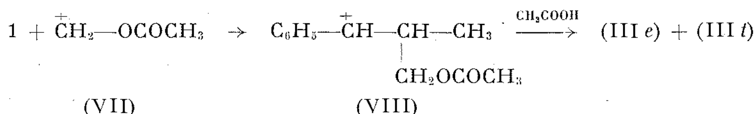
La présence de dioxannes s'explique si l'on admet que le diacétate de méthylène se dissocie dans le milieu réactionnel.



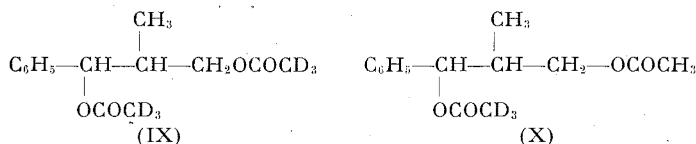
Dans ce cas, la formation des diacétates résulte d'une attaque du formaldéhyde libéré.



On peut également envisager la formation d'un ion acétoxycarbonium (VII) et son addition sur le phényl propène.



Le choix entre ces deux possibilités peut être fait en opérant dans l'acide acétique tétradeutérié en présence d'acide dideutériosulfurique. L'ion carbonium (V) conduit aux diacétates (IX) et l'ion carbonium (VIII) aux diacétates (X).



Après avoir vérifié que l'échange hydrogène-deutérium est négligeable avec les diacétates (I) et (III), le dosage RMN nous a permis de montrer que les diacétates (IX) se forment au cours de la réaction.

On peut donc rejeter le passage par un ion acétoxy carbonium (VII), la réaction étant alors une réaction de Prins du fait de la libération de formol par le diacétate de méthylène. Tabushi [2] avait déjà rejeté un intermédiaire de type (VII) au cours d'une étude de la condensation du diacétate de méthylène sur le cyclooctadiène 1-5.

Nous avons comparé nos résultats avec ceux d'une réaction utilisant le formaldéhyde à la place du diacétate de méthylène, dans le cas du composé (II *t*). Cette condensation avait déjà été étudiée par Dolby [3] qui signale seulement la formation de dioxannes. La sélectivité de la réaction, mesurée par le rapport (III)/(IV), que nous avons observée, est dans ce cas beaucoup plus faible : 0,8. Comme précédemment, les diacétates résultent principalement d'une addition *trans* et les dioxannes d'une addition *cis*.

Si l'on utilise l'anhydride acétique comme solvant, le diacétate de méthylène ne se condense pas sur le phényl propène. Nous avons déterminé la quantité d'anhydride acétique nécessaire pour bloquer la réaction; à partir d'un mélange Ac-OH-Ac_2O (125-5 en volume) on n'observe aucun produit de réaction au bout d'un temps de réaction de 48 h.

Si l'on opère en présence d'un excès de diacétate de méthylène la sélectivité en diacétate (III) diminue (tableau II). Par contre, la stéréosélectivité des produits de réactions augmente, dans le sens d'une addition plus marquée, *trans* pour les diacétates et *cis* pour les dioxannes.

TABLEAU II

	Composition du milieu réactionnel (%) (**)				Stéréochimie	
N (*)	(I)	(III)	(IV)	*r* =(III)/(IV)	(III *e*)/(III *t*)	(IV *e*)/(IV *t*)
0,5......	–	–	–	11,1	60,5/39,5	44/56
1,25.....	22	63	15	4,2	62, /38	41/59
2........	31	54	15	3,5	64,5/35,5	39/61
5........	39	41,5	19,5	2,1	65,5/34,5	38/62

(*) N rapport du nombre de molécules de diacétate de méthylène au nombre de molécules d'alcène.

(**) T = 25°, t = 72 h; CH_3COOH, H_2SO_4 (130-1).

Cette condensation a été étudiée dans d'autres séries, elle devient stéréospécifique lorsque l'alcène est aliphatique ou alicyclique. Les résultats de cette étude seront publiés ultérieurement.

La caractérisation des différents produits a été effectuée par les méthodes spectroscopiques courantes et par synthèse univoque. Les analyses élémentaires ont donné des résultats satisfaisants.

(*) Séance du 7 février 1972.

(1) J. COLONGE et H. ROBERT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 463.
(2) I. TABUSHI, K. FUJITA et R. ODA, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 3755.
(3) L. J. DOLBY, C. WILKINS et T. G. FREY, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 1110.

Département de Chimie organique,
Université Claude Bernard,
E. S. C. I. L.,
Laboratoire de Chimie organique IV,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne, Rhône.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Utilisation de la cyclopentylidène-2 cyclopentanone à la préparation de dérivés décahydro-as-indacéniques et hexahydro-as-indacéniques-VI. Condensation de la cyclopentylidène-2 cyclopentanone avec le malononitrile et le cyanacétate d'éthyle.* Note (*) de M. **Georges Le Guillanton**, présentée par M. Henri Normant.

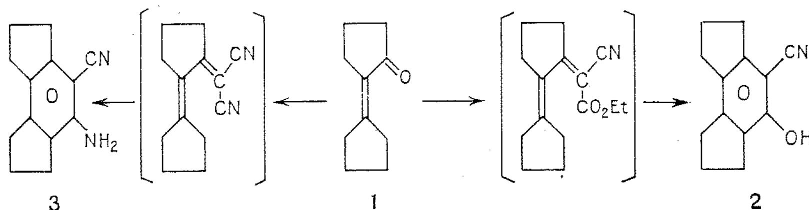
La condensation du malononitrile et du cyanacétate d'éthyle sur la cyclopentylidène-2 cyclopentanone permet d'accéder au cyano-4 amino-5 hexahydro-as-indacène et au cyano-4 hydroxy-5 hexahydro-as-indacène.

Dans de précédentes publications [1] nous avons montré que la cyclopentylidène-2 cyclopentanone-**1** permet d'accéder aux dérivés hydro-as-indacéniques après avoir transformé cette cétone en cyclopentylidène-2 cyclopentanol puis en bicyclopentène-1 yle; ce diène est alors condensé avec divers diénophiles et les dérivés décahydro-as-indacéniques obtenus sont ensuite déshydrogénés en dérivés hexahydro-as-indacéniques.

Afin de réduire les réactions intermédiaires nous avons vérifié que la condensation directe de dérivés maloniques sur la cyclopentylidène-2 cyclopentanone permettait d'obtenir, en une seule étape, quelques dérivés hexahydro-as-indacéniques disubstitués en position 4 et 5.

Les conditions opératoires retenues sont celles de la réaction de Cope [2] qui donnent de bons résultats avec des cétones α-éthyléniques [3]. On chauffe dans le benzène ou le toluène un mélange de cétone (0,5 M), de dérivé malonique (0,5 M), d'acide acétique (0,4 M) et d'acétate d'ammonium (0,1 M) en éliminant l'eau formée au cours de la réaction.

Le dérivé diéthylénique se forme intermédiairement mais il se cyclise soit spontanément, soit par chauffage au cours de la distillation.



A partir du cyanacétate d'éthyle on isole le *cyano*-4 *hydroxy*-5 *hexahydro-as-indacène*-**2**. Rdt 25 %; $\acute{E}_{20}$ 205°; F 196° (EtOH-eau). Analyse : $C_{13}H_{13}NO$, calculé %, C 78,39; H 6,35; N 7,03; trouvé %, C 77,75; H 6,75; N 7,65. Spectre infrarouge : ν_{OH} 3 100 cm^{-1}, ν_{CN} 2 200 cm^{-1} et $\nu_{C=C}$ 1610, 1580 cm^{-1}. Spectre ultraviolet : λ_{max}^{EtOH} = 213 nm (13 800), 244,5 nm (8 200), 250,5 nm (8 200) et 310 nm (3 600).

Dérivé de **2**. — *Cyano*-4 *acétoxy*-5 *hexahydro-as-indacène*, F 75° (EtOH-eau). Analyse : $C_{15}H_{15}NO_2$, calculé %, C 74,68; H 6,22; N 5,80; trouvé %,

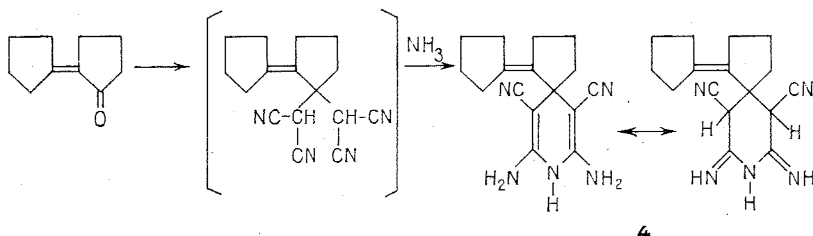
C 74,4; H 6,2; N 5,7. Spectre ultraviolet : $\lambda_{max}^{EtOH} = 241$ nm (10 000), 247 nm (10 600), 287 nm (5 900) et 296 nm (6 900).

En opérant avec le malononitrile on isole le *cyano*-4 *amino*-5 *hexahydro-as-indacène* **3**. Rdt 36 %, $É_{13}$ 205-210°; F 123° (benzène-éther de pétrole). Analyse : $C_{13}H_{14}N_2$, calculé %, C 78,78; H 7,07; N 14,14; trouvé %, C 78,1; H 7,4; N 14,2. Spectre infrarouge : ν_{NH} 3 430, 3 350 et 3 320 cm^{-1}, ν_{CN} 2 200 cm^{-1}, ν_{NH_2} 1640 cm^{-1}, $\nu_{C=C}$ 1620, 1600 cm^{-1}. Spectre ultraviolet : $\lambda_{max}^{EtOH} = 221$ nm (34 000), 250 nm (7 850) et 331 nm (5 450).

Dérivés de **3**. — *Cyano*-4 *acétylamino*-5 *hexahydro-as-indacène*, F 95° (EtOH-eau). Analyse : $C_{15}H_{16}N_2O$, calculé %, C 75,00; H 6,66; N 11,66; trouvé %, C 73,8; H 6,8; N 10,65. Spectre ultraviolet $\lambda_{max}^{EtOH} = 213$ nm (57 500), 244 nm (11 500), 250 nm (12 000), 290 nm (3 000) et 298 nm (3 680).

— *Cyano*-4 *benzoylamino*-5 *hexahydro-as-indacène*, F 206° (EtOH). Analyse : $C_{20}H_{18}N_2O$, calculé %, C 79,46; H 5,96; N 9,27; trouvé %, C 80,25; H 6,1; N 9,4. Spectre ultraviolet : $\lambda_{max}^{EtOH} = 213$ nm (33 400), 232 nm (26 400) et 299 nm (5 280).

En fin de réaction un produit précipite. Il correspond à la condensation de deux moles de malononitrile sur la cyclopentylidène-2 cyclopentanone, suivie d'une cyclisation avec participation d'une mole d'ammoniac provenant de la décomposition thermique de l'acétate d'ammonium. Dans les conditions expérimentales indiquées le rendement n'est que de 5 %; il peut atteindre 55 % si on double la quantité de malononitrile et quintuple la quantité d'acétate d'ammonium.



Nous n'avons pas mis en évidence un produit de structure analogue lors de la condensation avec le cyanacétate d'éthyle. La réaction réalisée dans l'éthanol saturé d'ammoniac, à basse température ([4]) ne conduit pas au dérivé de structure **4**.

— (*Cyclopentylidène*-1') *tétraméthylène*-4.4 *dicyano*-3.5 *diamino*-2.6 *dihydro*-1.4 *pyridine* **4**, F 235°. Analyse : $C_{16}H_{19}N_5$, calculé %, C 67,84; H 7,42; N 24,15; trouvé %, C 68,1; H 7,1; N 24,15. Spectre ultraviolet : $\lambda_{max}^{EtOH} = 240$ nm (37 800), 248 nm (29 500) et 313,5 nm (5 300). Le spectre infrarouge réalisé en solution dans le chloroforme montre que le dérivé **4** existe sous la forme amino-dihydro-pyridine : ν_{NH_2} 3 300, 3 150 et 1630 cm^{-1}, ν_{CN} 2 200 cm^{-1}, $\nu_{C=C}$ 1570 et 1545 cm^{-1}. En pastille de KBr les deux formes

sont présentes : multiples bandes NH à 3 440, 3 425, 3 330, 3 240, 3 190, 2 950, 1665 et 1643 cm^{-1}, deux bandes nitriles à 2 220 et 2 200 cm^{-1}. La RMN confirme ce résultat et on peut effectuer le dosage dans la pyridine, car les protons en α de la fonction nitrile sont facilement attribuables ([5]) (6,47 et $6{,}55.10^{-6}$). On note 40 % de forme imine ([6]).

— *Picrate de* **4**, F 190° (EtOH). Analyse : $C_{22}H_{22}N_8O_7$, calculé %, C 51,76; H 4,31; N 21,96; trouvé %, C 51,45; H 5,1; N 20,5.

L'hydrolyse de la fonction nitrile des dérivés hydro-as-indacéniques, en fonction amide, est particulièrement difficile. Elle n'a pu être réalisée que sur le cyano-4 amino-5 hexahydro-as-indacène.

— *Carboxamido-4 amino-5 hexahydro-as-indacène*, F 251° (benzène). Analyse : $C_{13}H_{16}N_2O$, calculé %, C 72,22; H 7,4; N 12,96; trouvé %, C 72,2; H 7,2; N 12,5. Spectre infrarouge : ν_{NH_2} 3 430, 3 385, 3 340, 3 180 et 1637 cm^{-1}, $\nu_{C=C}$ 1603 cm^{-1}, ν_{CO} 1555 cm^{-1}. Spectre ultraviolet : λ_{max}^{EtOH} = 227 nm (14 900) et 320 nm (2 700).

— *Carboxamido-4 acétylamino-5 hexahydro-as-indacène*, F 208° (EtOH). Analyse : $C_{15}H_{18}N_2O_2$, calculé %, C 69,77; H 6,97; N 10,85; trouvé %, C 69,1; H 6,85; N 11,05. Spectre ultraviolet : λ_{max}^{EtOH} = 214 nm (29 050), 250 nm (8 000) et 299 nm (2 700).

La structure as-indacénique a été confirmée pour le dérivé **3**. Alors que nous voulions diazoter la fonction amine pour passer au dérivé **2**, nous avons constaté que l'acide nitreux provoquait l'élimination de la fonction amine avec formation de cyano-4 hexahydro-as-indacène, F 70-74°. Spectre ultraviolet : λ_{max}^{EtOH} = 240 nm (14 000), 245,5 nm (14 000) et 295 nm (2 570). L'échantillon obtenu est identique à celui que nous avions préparé par une autre méthode ([1]).

Nous avons aussi essayé la condensation avec le malonate d'éthyle, le phénylacétronitrile, l'acétylacétate d'éthyle, le cyanacétamide, l'acide cyanacétique, le benzoylacétonitrile et la malonamide. Dans les mêmes conditions expérimentales ou bien il n'y a pas de réaction, ou bien on obtient des produits n'ayant pas la structure as-indacénique; ces résultats feront l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 7 février 1972.

([1]) G. Le Guillanton, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 611, 620 et 630; 1966 (5), p. 1702; *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 77.

([2]) A. C. Cope et K. E. Hoyle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 733.

([3]) H. Jaeger, *Chem. Ber.*, 95, 1962, p. 242.

([4]) A. I. Vogel, *J. Chem. Soc.*, 134, p. 1758.

([5]) J. C. Jallageas et E. Casadevall, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 681.

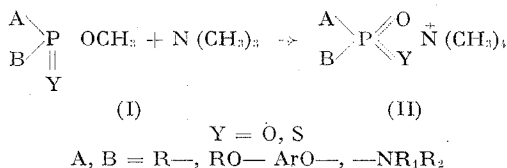
([6]) Les spectres de RMN ont été enregistrés sur l'appareil « Varian » T 60 du Laboratoire de Recherche de l'École Supérieure d'Agriculture d'Angers; référence interne : TMS.

Équipe de Recherches
C. N. R. S. n° 14,
Laboratoire de Chimie organique,
Faculté Libre des Sciences,
B. P. n° 858,
49-*Angers*, *Maine-et-Loire*.

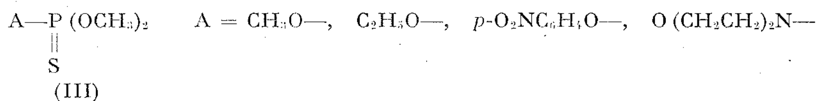
CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de quelques esters et amides de l'acide diméthylthionophosphorique sur la* N-*éthylaziridine et l'aziridine.* Note (*) de MM. **Hoang-Phuong Nguyen**, **Nguyen Thanh Thuong** et **Pierre Charrier**, présentée par M. Henri Normant.

La N-éthylaziridine provoque une réaction de didéméthylation des esters de l'acide diméthylthionophosphorique pour conduire aux sels internes; par contre, l'aziridine donne essentiellement dans les mêmes conditions une réaction de monodéméthylation.

Les triesters (I) de l'acide phosphorique et de l'acide thiophosphorique ayant au moins un groupe « méthoxy » réagissent sur la triméthylamine pour conduire aux sels de tétraméthylammonium (II) avec de bons rendements [(1), (2), (3)].



Nous étudions dans cette Note la réaction d'esters et d'amides de l'acide diméthylthionophosphorique (III) sur la N-éthylaziridine et sur l'aziridine.



N-éthylaziridine. — En faisant réagir l'éthylaziridine (en excès de 50 à 100 %) sur les diméthylthionophosphates (III) (solution molaire) dans l'acétonitrile, on observe une réaction exothermique et l'apparition d'un précipité blanc au bout de quelques jours.

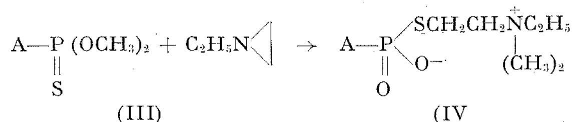
L'analyse centésimale des solides obtenus montre qu'ils possèdent la formule brute $AC_6H_{15}NO_2PS$ correspondant à l'addition d'une mole d'éthylaziridine à une mole d'ester (III).

Les spectres de RMN présentent un singulet vers 3.10^{-6} attribué à $\overset{+}{N}-CH_3$ et un triplet à $1{,}37.10^{-6}$ dû à CH_3 de $CH_3-CH_2-\overset{+}{N}$ (avec le triméthylsilylpropanesulfonate de sodium comme référence dans D_2O). La disparition partielle (III, $A = CH_3O$) ou totale (III, $A = C_2H_5O$, p-$O_2NC_6H_4O$) du doublet caractéristique du P-OCH_3 ($\delta = 3{,}88.10^{-6}$; $J = 13{,}3$ cps) est observée.

Le passage sur les résines « Amberlite » IR 120 H ne libère aucune acidité.

Le dosage du soufre ionique ($P\text{-}S^-$) par les méthodes classiques est négatif.

Toutes ces considérations nous conduisent à proposer la structure de sel interne (IV) aux produits obtenus :



Les tableaux I et II donnent les points de fusion des sels obtenus et les rendements en fonction du milieu réactionnel.

TABLEAU I.

A	Rdt % (solvant CH_3CN)	F(°C)
CH_3O	40	178
C_2H_5O	38	187
$p\text{-}O_2NC_6H_4O$	15	219
$O(CH_2CH_2)_2N$	0	–

TABLEAU II

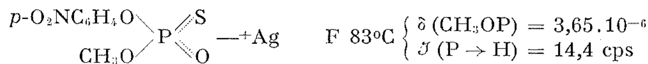
$A = p\text{-}O_2NC_6H_4O$

Solvant	CH_3CN	O_2NCH_3	Acétone	Benzène	Éther éthylique
Rdt %	15	8	12	40	40

La nature du substituant A influe fortement sur les rendements.

D'autre part, le solvant joue également un rôle important dans la formation des sels internes (IV). Le tableau II montre que les solvants peu polaires : benzène et éther éthylique sont particulièrement favorables.

Aziridine. — Le remplacement de la N-éthylaziridine par l'aziridine ne donne pas des résultats identiques. Nous avons isolé des produits amorphes dont les spectres RMN de H montrent qu'il n'y a qu'une seule fonction $CH_3O\text{-}P$ par molécule d'ester (III). Par exemple, le diméthyl paranitrophényl thionophosphate ($A = p\text{-}O_2NC_6H_4O—$) conduit à un sel (70 %) dont l'anion est isolé sous forme de sel d'argent.



Nous avons tenté sans succès de déterminer la structure du cation correspondant.

Une étude cinétique de la réaction du diméthylparanitrophénylthionophosphate et de l'aziridine a mis en évidence la disparition plus rapide

de l'amine cyclique par rapport à celle du triester. Il nous paraît logique d'envisager un phénomène de polymérisation de l'éthylèneimine provoqué par l'aziridinium intermédiaire (V) [4].

$$\underset{\text{(III)}}{A{-}\overset{}{\underset{\underset{S}{\|}}{P}}(OCH_3)_2} + HN\!\lhd \;\rightarrow\; \begin{matrix}A\\CH_3O\end{matrix}\!\!>\!P\!<\!\!\begin{matrix}S\\O^-\end{matrix}\quad \underset{\text{(V)}}{\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\!\!>\!\overset{+}{N}\!\lhd} \qquad (x+1)\,HN\!\lhd$$

$$\downarrow$$

$$\text{Sels polymérisés} \overset{\text{(III)}}{\longleftarrow} \begin{matrix}A\\CH_3O\end{matrix}\!\!>\!P\!<\!\!\begin{matrix}S\\O^-\end{matrix}\quad \rhd\!\underset{H}{\overset{+}{N}} - (CH_2CH_2\underset{H}{N})_x\,CH_2CH_2N\!<\!\!\begin{matrix}H\\CH_3\end{matrix}$$

MÉCANISME PROPOSÉ. — L'obtention des sels internes (IV) à partir de l'éthylaziridine semble s'effectuer en trois étapes *a*, *b*, *c*, représentées par les schémas suivants :

$$\underset{\text{(III)}}{A{-}\underset{\underset{S}{\|}}{P}(OCH_3)_2} + C_2H_5N\!\lhd \;\overset{a}{\rightarrow}\; \underset{\text{(VI)}}{A{-}\underset{\underset{O}{\|}}{P}\!<\!\!\begin{matrix}OCH_3\\S^-\end{matrix}}\quad \begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!\overset{+}{N}\!\lhd$$

$$\downarrow b$$

$$\underset{\text{(IV)}}{A{-}\underset{\underset{O}{\|}}{P}\!<\!\!\begin{matrix}SCH_2CH_2\overset{+}{N}(CH_3)_2\\O^-\quad\quad | \\ \quad\quad C_2H_5\end{matrix}} \;\overset{c}{\leftarrow}\; \underset{\text{(VII)}}{A{-}\underset{\underset{O}{\|}}{P}\!<\!\!\begin{matrix}SCH_2CH_2N{-}C_2H_5\\OCH_3\quad\quad | \\ \quad\quad CH_3\end{matrix}}$$

La quaternisation de l'éthylaziridine (étape *a*) ne nécessite pas une vérification expérimentale.

Sous l'effet nucléophile du phosphorothiolate (VI), le cycle aziridine se détruit avec la formation du triester (VII) (étape *b*). Ceci est en bon accord avec le mécanisme d'isomérisation du diéthyl-diéthylamino-2-éthyl-thionophosphate proposé par Fukuto et Stafford [5].

Le réarrangement intramoléculaire (étape *c*) est confirmé à partir des triesters de structure analogue à (VII) préparés par d'autres méthodes.

$$\begin{matrix}A\\CH_3O\end{matrix}\!\!>\!\underset{\underset{O}{\|}}{P}SCH_2CH_2NR_1R_2 \;\rightarrow\; A{-}\underset{\underset{O}{\|}}{P}\!<\!\!\begin{matrix}SCH_2CH_2\overset{+}{N}R_1R_2\\O^-\quad\quad | \\ \quad\quad CH_3\end{matrix}$$

A	R_1	R_2	Rdt %	F (°C)
CH_3O	C_2H_5	C^2H_5	76	188
O⟨ ⟩N (cycle)	C_2H_5	C_2H_5	60	157
CH_3O	CH_3	CH_3	87	154

En effet, par un simple chauffage les esters ci-dessus conduisent aux sels internes avec de bons rendements.

(*) Séance du 14 février 1972.

(1) P. Chabrier et M. Selim, *Comptes rendus*, 244, série C, 1957, p. 2730.
(2) P. Chabrier et N. T. Thuong, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3738.
(3) G. Hilgetag et G. Lehmann, *J. Prakt. Chem.*, (4), n° 9, 1959, p. 3.
(4) O. C. Dermer et G. E. Ham, *Ethylenimine and other aziridine*, Academic Press, New York-London, 1969, p. 327-333.
(5) T. R. Fukuto et E. M. Stafford, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 6083.

Laboratoire de Chimie organique du Phosphore,
Centre Marcel Delépine,
C. N. R. S., D. R. M. E.,
45-*Orléans*-02, *Loiret.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cyclisation d'acides α- ou β-alcoyl β-benchrotrényl propioniques. Problèmes d'isomérie* endo-exo. *Étude de la stéréospécificité de la réduction d'indanones chrome tricarbonyle substituées.* Note (*) de MM. **Gérard Jaouen**, **Bertrand Caro** et **Jean-Yves Le Bihan**, présentée par M. Henri Normant.

La cyclisation des acides α- ou β-alcoyl β-benchrotrényl propioniques conduit à des mélanges de cétones *endo-exo* dont les pourcentages varient avec l'encombrement du groupement alcoyle. La réduction de ces cétones chrome carbonylées est stéréospécifique quelles que soient la nature et la position du substituant.

La dichotomie qui apparaît entre la cyclisation intramoléculaire des acides β-alcoyl β-benchrotrényl et α-alcoyl β-benchrotrényl propioniques réside essentiellement dans le fait que les produits finaux reflètent soit une stéréosélectivité de réaction, soit un équilibre thermodynamique. Toutefois on conçoit que, quel que soit le type de substrat envisagé, la taille du groupement alcoyle exerce une influence sur la réaction diastéréogène. En outre, ce facteur peut, *a priori*, influer aussi sur la stéréospécificité de la réduction des cétones cycliques obtenues. En effet l'un de nous a montré ([1]) que le greffon Cr $(CO)_3$ utilisé en tant que tuteur stéréochimique induit totalement le sens de la réduction de l'indanone chrome tricarbonyle. Dans le but de préciser les limites de notre méthode d'accroissement de stéréosélectivité ([2]) il nous a paru intéressant de rechercher l'importance éventuelle de l'encombrement stérique des substituants en α ou β du carbonyle sur la stéréosélectivité de la réduction de diverses indanones chrome tricarbonyle.

Tableau I

CH-CH-COOR
R₂ R₁
Cr
CO CO CO

Nº	R_1	R_2	Esters ($R = CH_3$) Formules brutes	F (°C)	Acides ($R = H$) Formules brutes	F (°C)
1.......	C_2H_5	H	$C_{15}H_{16}O_5Cr$	80	$C_{14}H_{14}O_5Cr$	110
2.......	$CH(CH_3)_2$	H	$C_{16}H_{18}O_5Cr$	76	$C_{15}H_{16}O_5Cr$	140
3.......	$C(CH_3)_3$	H	$C_{17}H_{20}O_5Cr$	87	$C_{16}H_{18}O_5Cr$	190
4.......	H	C_2H_5	$C_{15}H_{16}O_5Cr$	67	$C_{14}H_{14}O_5Cr$	131
5.......	H	$CH(CH_3)_2$	$C_{16}H_{18}O_5Cr$	63	$C_{15}H_{16}O_5Cr$	109

Les acides benchrotréniques nécessaires à notre étude sont accessibles par saponification des esters obtenus, eux-mêmes, par condensation directe de $Cr(CO)_6$ sur l'ester méthylique correspondant. Les caractéristiques de ces composés sont rassemblées dans le tableau I.

La cyclisation des acides précédents dans l'acide polyphosphorique conduit dans tous les cas aux deux cétones *endo-exo* prévisibles. Les caractéristiques de ces cétones figurent au tableau II.

TABLEAU II

Acide précurseur	Formule	Rendement global (%)	Structure (%)		F (°C)	δ (10^{-6}) CH_3 (*)
1.......	$C_{14}H_{12}O_4Cr$	80	*Endo*	40	84	1,02
			Exo	60	96	0,97
2.......	$C_{15}H_{14}O_4Cr$	70	*Endo*	25	110	0,93
			Exo	75	116	0,83
3.......	$C_{16}H_{16}O_4Cr$	45	*Endo*	5	156	1,10
			Exo	95	166	1,04
4.......	$C_{14}H_{12}O_4Cr$	70	*Endo*	20	109	1,11
			Exo	80	95	0,98
5.......	$C_{15}H_{14}O_4Cr$	65	*Endo*	5	108	0,83 ; 1,02
			Exo	95	94	1,08 ; 1,34

(*) Spectres enregistrés dans $CDCl_3$.

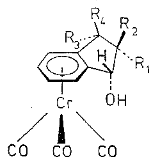
On remarque pour les deux types de composés, à savoir : acides α- ou β-alcoylés, une nette augmentation du pourcentage de l'isomère *exo* en fonction de l'accroissement d'encombrement du substituant.

L'attribution des structures a été effectuée d'après les données RMN. En effet nous avons déjà noté [(1), (3)] pour les cétones méthylées en **2** ou **3**, dont la structure a été établie sans ambiguïté par des voies indépendantes [(1), (2), (3)], que le substituant alcoyle *endo* résonne à des champs plus faibles ($\Delta\delta \simeq 0{,}1.10^{-6}$) que son isomère *exo*. L'application de ce résultat aux indanones du tableau II conduit aux structures annoncées.

La réduction des cétones précédentes par KBH_4 dans le mélange méthanol-eau est toujours stéréospécifique; quelle que soit la nature du groupement alcoyle l'attaque du réactif s'effectue intégralement du côté opposé au groupe $Cr(CO)_3$ et l'alcool isolé possède une structure *cis* par rapport au greffon. Les caractéristiques des indanols chrome tricarbonyle ainsi synthétisés sont indiquées dans le tableau III.

On observe une différence notable de vitesse de réaction selon la nature et la position des substituants. Par exemple pour R en position **3** la vitesse de réduction est toujours plus grande pour l'*endo* que pour l'*exo*. Ce résultat est très nettement inversé en position **2**. De plus pour une même position, la différence de vitesse *exo-endo* croît avec l'encombrement du substituant. Les modèles stéréochimiques présentés ici paraissent donc adaptés à l'étude, entre autres, des différents paramètres de la réduction

TABLEAU III



N°	Structure	Formule	F (°C)
1	$R_1 = R_3 = R_4 = H$; $R_2 = C_2H_5$	$C_{14}H_{14}O_4Cr$	100
2	$R_2 = R_3 = R_4 = H$; $R_1 = C_2H_5$	$C_{14}H_{14}O_4Cr$	98
3	$R_1 = R_3 = R_4 = H$; $R_2 = CH(CH_3)_2$	$C_{15}H_{16}O_4Cr$	124
4	$R_2 = R_3 = R_4 = H$; $R_1 = CH(CH_3)_2$	$C_{15}H_{16}O_4Cr$	96
5	$R_1 = R_3 = R_4 = H$; $R_2 = C(CH_3)_3$	$C_{16}H_{18}O_4Cr$	166
6	$R_2 = R_3 = R_4 = H$; $R_1 = C(CH_3)_3$	$C_{16}H_{18}O_4Cr$	128
7	$R_1 = R_2 = R_3 = H$; $R_4 = C_2H_5$	$C_{14}H_{14}O_4Cr$	81
8	$R_1 = R_2 = R_4 = H$; $R_3 = C_2H_5$	$C_{14}H_{14}O_4Cr$	95
9	$R_1 = R_2 = R_3 = H$; $R_4 = CH(CH_3)_2$	$C_{15}H_{16}O_4Cr$	76
10	$R_1 = R_2 = R_4 = H$; $R_3 = CH(CH_3)_2$	$C_{15}H_{16}O_4Cr$	115

par KBH_4. Enfin on conçoit que par décomplexation de ces indanols [2] on accède aux dérivés benzéniques purs de structures parfaitement connues. Les résultats inhérents à ces deux problèmes seront publiés prochainement.

(*) Séance du 14 février 1972.

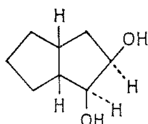
(1) G. JAOUEN et R. DABARD, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 713.
(2) G. JAOUEN et R. DABARD, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 1015.
(3) G. JAOUEN et R. DABARD, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1610.

Laboratoire de Chimie organique E,
Université de Rennes,
avenue du Général-Leclerc,
35-Rennes-Beaulieu,
Ille-et-Vilaine.

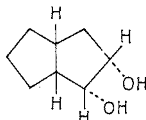
CHIMIE ORGANIQUE. — *Analyse conformationnelle des bicyclo-*(3.3.0) *octanediols*-2.3 cis. Note (*) de MM. **Jean-Pierre Vidal**, **Robert Granger**, **Jean-Pierre Girard**, **Jean-Claude Rossi** et Mlle **Claire Sablayrolles**, transmise par M. Max Mousseron.

La synthèse des quatre bicyclo-(3.3.0) octanediols-2.3 *cis* encore inconnus est réalisée à partir du bicyclo-(3.3.0) octène-2 *cis*. Leur configuration est déduite de l'étude infrarouge et RMN. Le calcul des effets du blindage (équations de Mc Connell) basé sur les conformations probables du bicyclo-(3.3.0) octane *cis* conduit à attribuer des conformations TU, S, TW et TW ou W, respectivement aux bicyclo-(3.3.0) octanediols-3 β, 3 β *cis*; — 2 α, 3 α *cis*; — 2 β, 3 α *cis* et 2 α, 3 β *cis*.

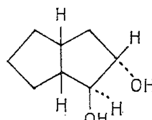
Le nombre très réduit de travaux concernant la conformation du bicyclo-(3.3.0) octane et de ses dérivés [(1), (2)] nous incite à rapporter ici l'étude conformationnelle des quatre bicyclo-(3.3.0) octanediols-2.3 *cis* isomères dans lesquels les groupements OH sont, soit de configuration fonctionnelle relative *cis* : 2 β (*exo*), 3 β (*exo*) (I) et 2 α (*endo*), 3 α (*endo*) (II), soit de configuration relative *trans* : 2 β (*exo*), 3 α (*endo*) (III) et 2 α (*endo*), 3 β (*exo*) (IV).



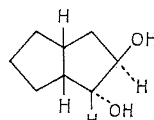
(I)



(II)



(III)



(IV)

Les diols (I) (F 49°; bis-phényluréthanne, F 150°) et (II) (liq.; bis-phényluréthanne, F 143°) ont été préparés à partir du *cis*-bicyclo-(3.3.0) octène-2 (3), respectivement par action du $KMnO_4$ (4) et de l'iode-acétate d'argent (5).

L'étude infrarouge confirme la configuration relative *cis* de ces diols : (I) ($\Delta\nu = 54,5$ cm^{-1}), (II) ($\Delta\nu = 58,5$ cm^{-1}). D'autre part, en RMN, les déplacements chimiques des protons en α des groupes OH montrent pour le diol (I) (tableau I) un fort blindage de H_2 par rapport à H_3 (H_2 *endo*), pour le diol (II) un blindage comparable de H_2 et H_3 (H_2 *exo*). En fait, les déplacements chimiques de ces protons sont très proches de ceux des *cis*-bicyclo-(3.3.0) octanols (V) et (VI) (1) (tableau I). Nous avons donc attribué sur ces bases, une configuration di-*exo* au diol *cis* (I) et di-*endo* au diol *cis* (II).

Les diols (III) et (IV) résultent de l'hydratation en milieu acidocatalysé de l'époxyde β (*exo*). Le mélange contient respectivement 78 et 12 % de ces diols qui sont aisément séparés par chromatographie sur colonne. Leur configuration relative *trans* est confirmée par l'absence de bande ν (OH) associée en infrarouge. Le site d'attaque préférentiel étant la position 3 (la moins encombrée stériquement), nous avons attribué la configuration 2 β (*exo*), 3 α (*endo*) (III) au diol majoritaire (F 73°, bis-phényluréthanne, F 180°) et 2 α (*endo*), 3 β (*exo*) (IV) (liq.; bis-phényl-uréthanne, F 171°) à son isomère. Ces attributions de configuration sont, de plus, en accord avec les résultats RMN concernant les protons H_2 et H_3 (tableau I) : H_2 est blindé par rapport à H_3 pour le diol (III) (H_2 *endo*); H_2 et H_3 présentent le même déplacement chimique (H_2 *exo*) dans le diol (IV).

TABLEAU I

Comparaison des déplacements chimiques
cis-*bicyclo*-(3.3.0) *octane-diols* (I), (II), (III) *et* (IV),
cis-*bicyclo*-(3.3.0) *octanols*-2 (V) *et* -3 (VI) (CCl_4, réf. TMS).

Composés	H_2 *endo*	H_3 *exo*	H_2 *exo*	H_3 *endo*
Diol (I)	$3,65.10^{-6}$	–	–	$4,08.10^{-6}$
» (II)	–	$3,92.10^{-6}$	$3,92.10^{-6}$	–
» (III)	$3,36.10^{-6}$	$3,82.10^{-6}$	–	–
» (IV)	–	–	$3,91.10^{-6}$	$3,91.10^{-6}$
Alcools (V)	$3,73.10^{-6}$	–	$4,09.10^{-6}$	–
» (VI)	–	$3,93.10^{-6}$	–	$4,16.10^{-6}$

TABLEAU II

Comparaison des $\Delta\delta$ (H_3—H_2)

	Diol (I)	Diol (II)	Diol (III)	Diol (IV)
Calculé (*)	0,48	0,01	0,47	0,00
Observé	0,43	0,00	0,44	0,00
Conformation retenue	TU	S	TW	TW ou W

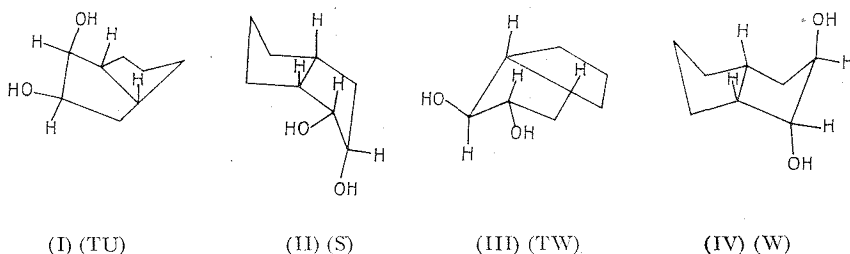
(*) La valeur calculée indiquée pour chaque diol est celle de la conformation théorique qui se rapproche le plus de la valeur expérimentale.

Connaissant les configurations des diols (I), (II), (III) et (IV), nous avons examiné leur conformation probable en nous basant, d'une part sur les données infrarouge et RMN, d'autre part sur la méthode utilisée par Tabushi et coll. [1] pour déterminer les conformations probables des *cis*-bicyclo-(3.3.0) octanols-2 (V) et -3 (VI). Cette méthode est basée sur

la comparaison des $\Delta\delta$ obtenus à partir des déplacements chimiques (δ) calculés pour les protons en α des fonctions, avec les $\Delta\delta$ expérimentaux, et ce pour les six conformations théoriques W, S, TW, TU, C_2 et V ([1]) qui correspondent aux diverses combinaisons des conformations de chacun des deux cycles (Cs, C_2, V) [([6]), ([7]), ([8])].

Nous avons effectué ces calculs dans le cas des quatre diols et groupé dans le tableau II, les valeurs $\Delta\delta$ calculées et observées.

Nous avons schématisé ci-dessous les différentes conformations ainsi retenues. Elles sont en accord avec les données spectrométriques infrarouges et RMN et une analyse *a priori* des différents modèles géométriques.



(I) (TU) (II) (S) (III) (TW) (IV) (W)

Ainsi, dans le diol (I), l'angle dièdre formé par les deux liaisons C—OH, déduit de $\Delta\nu$ observé, est de 48° ([9]) : le cycle fonctionnel est donc en conformation enveloppe [([6]), ([7])]. D'autre part, la valeur expérimentale de l'angle dièdre H_1C_1, C_2H_2 est de 42° ($J_{H_1H_2} = 4,5$ c/s) [([10]), ([11])]. Cette valeur est en accord avec la seule conformation TU.

La valeur de 44° trouvée (infrarouge) pour l'angle dièdre formé par les deux liaisons C—OH dans le diol (II) permet d'éliminer toute conformation C_2 ou V. La conformation S de la molécule est celle qui présente le moins d'interactions diaxiales H—OH (OH en position 2 pseudo-équatoriale).

L'étude par RMN du diol *trans* (III) ayant permis d'atteindre les valeurs de $J_{H_1H_2} = 8$ c/s, il en résulte que les angles dièdres H_1C_1, C_2H_2 et H_2C_2, C_3H_3 valent 155 et 157°. L'angle dièdre HO—C_1, C_2—OH serait alors de 82° en accord avec une conformation enveloppe pour le cycle fonctionnel. Ces données sont compatibles avec la conformation TW qui présente les deux groupes hydroxyles en position pseudo-équatoriale.

Enfin, les seules informations apportées par le diol *trans* (IV) concernent les déplacements chimiques. La comparaison des $\Delta\delta$ conduit aux conformations W ou TW. Il est intéressant de noter que ce diol présenterait ses hydroxyles en position pseudo-équatoriale.

(*) Séance du 7 février 1972.

(1) I. TABUSHI, K. FUJITA et R. ODA, *J. Org. Chem.*, 35, 1970, p. 2383.

(2) R. GRANGER, L. BARDET, C. SABLAYROLLES et J. P. GIRARD, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1326.

(3) P. R. STAPP et R. F. KLEINSCHMIDT, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 3006.

(4) K. B. WIBERG et K. A. SAEGEBARTH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 2822.

(5) P. R. JEFFERIES et B. MILLIGAN, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 2363.

(6) K. G. PITZER et W. E. DONATH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 3213.

(7) F. V. BRUTCHER et W. BAUER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 2233.

(8) J. B. HENDRICKSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 4059.

(9) W. BAUER, *Ph. D. Thesis*, University of Pennsylvania, 1962; K. C. ZELL, *Ph. D. Thesis*, University of Pennsylvania, 1964.

(10) C. ALTONA, H. R. BOYS, H. J. HAGEMAN et E. HAVINGA, *Tetrahedron*, 23, 1967, p. 2265.

(11) B. STEYN et H. Z. SABLE, *Tetrahedron*, 27, 1971, p. 4429.

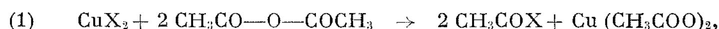
Laboratoire
de Chimie organique pharmaceutique,
Faculté de Pharmacie,
Université
de Montpellier,
15, avenue Charles-Flahault,
34-Montpellier, Hérault.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

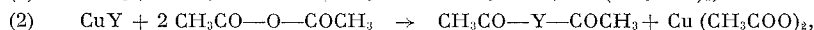
CHIMIE PHYSIQUE. — *Réactions d'échange entre certains sels de cuivre* (II) *et l'anhydride acétique.* Note (*) de MM. **Gérard Barral** et **Jean-Claude Sohm**, présentée par M. Georges Champetier.

On a étudié les réactions d'échange entre l'anhydride acétique et les sels cupriques suivants : fluorure, chlorure, formiate, sulfure, sulfate et oxalate. Le calcul de la variation d'enthalpie libre accompagnant ces réactions conduit à des résultats en bon accord avec l'expérience.

Les réactions d'échange entre sels minéraux et solvants organiques sont des phénomènes relativement fréquents, parfois mis à profit pour faire la synthèse de nouveaux composés. C'est ainsi que Recoura [1] a pu préparer le sulfate de cuivre (I) par action directe du sulfate de diméthyle sur l'oxyde de cuivre (I). Dans le cadre de recherches sur les générateurs électrochimiques à électrolyte organique, nous avons étudié les réactions d'échange pouvant se produire entre différents sels de cuivre (II) et l'anhydride acétique. L'écriture la plus simple que l'on puisse attribuer à ces réactions est :



(1) $CuX_2 + 2\,CH_3CO{-}O{-}COCH_3 \rightarrow 2\,CH_3COX + Cu(CH_3COO)_2$,



(2) $CuY + 2\,CH_3CO{-}O{-}COCH_3 \rightarrow CH_3CO{-}Y{-}COCH_3 + Cu(CH_3COO)_2$,

X étant un anion monovalent (F^-, Cl^-, HCO_2^-) et Y un anion divalent (S^{2-}, SO_4^{2-}, $C_2O_4^{2-}$).

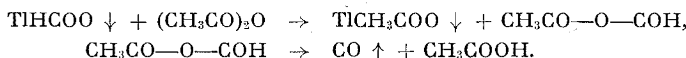
1. Étude expérimentale. — Le sel de cuivre, finement broyé, est mis au contact soit d'anhydride acétique contenant moins de 50.10^{-6} d'acide acétique [2], soit d'une solution de perchlorate de lithium 0,4 M

Tableau I

Sel	Solide obtenu après 15 jours d'agitation dans : $(CH_3CO)_2O$ pur	$(CH_3CO)_2O$ contenant $LiClO_4$ 0,4 mole/l	Observations
CuF_2	Inchangé	$Cu(CH_3COO)_2$	La solution noircit en présence de $LiClO_4$
$CuCl_2$	»	Inchangé	–
CuS	»	»	–
$Cu(HCOO)_2$	$Cu(CH_3COO)_2$	$Cu(CH_3COO)_2$	Dégagement gazeux
$CuSO_4$	Inchangé	Inchangé	–
CuC_2O_4	$Cu(CH_3COO)_2$	$Cu(CH_3COO)_2$	Dégagement gazeux lent et à chaud

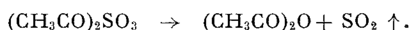
dans ce solvant. L'expérience montre, en effet, que la réaction d'échange est plus rapide en présence d'un sel dissous. Les sels de cuivre (II) étudiés et l'acétate cuprique sont très peu solubles dans l'anhydride acétique (10^{-4} à 10^{-3} mole/l); la réaction d'échange est donc hétérogène. Elle nécessite un temps de contact assez long pour être complète (environ deux semaines) et peut être suivie par analyse aux rayons X. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau I.

2. ÉTUDE THERMODYNAMIQUE. — L'absence d'une réaction entre sel et solvant peut correspondre à une cinétique d'échange extrêmement lente. Pour élucider ce point, nous avons calculé la variation d'enthalpie libre accompagnant la réaction d'échange. Cette réaction peut se produire suivant (1) ou (2) lorsque le composé acétylé correspondant est stable; c'est le cas des anions F^-, Cl^- et S^{2-} [réactions (3), (4) et (5) du tableau II]. Par contre, l'anhydride mixte formique-acétique est instable. Schmidt [3] écrit donc la réaction entre le formiate de thallium (I) et l'anhydride acétique en deux étapes :



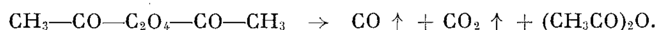
$$TlHCOO \downarrow + (CH_3CO)_2O \rightarrow TlCH_3COO \downarrow + CH_3CO—O—COH,$$
$$CH_3CO—O—COH \rightarrow CO \uparrow + CH_3COOH.$$

Nous admettrons qu'il en est de même pour la réaction entre le formiate de cuivre (II) et l'anhydride acétique [réaction (6), tableau II]. Le sulfite de diacétyle résultant de l'action de l'anhydride acétique sur le sulfite de sodium [3] se décompose suivant :



$$(CH_3CO)_2SO_3 \rightarrow (CH_3CO)_2O + SO_2 \uparrow.$$

Nous admettrons qu'il en est de même du sulfate de diacétyle; la réaction (7) entre le sulfate de cuivre (II) et l'anhydride acétique s'écrit alors comme il est précisé dans le tableau II. L'oxalate de diacétyle étant instable, et l'anhydride oxalique C_2O_3 apparaissant toujours sous la forme $CO + CO_2$, nous écrirons :



$$CH_3—CO—C_2O_4—CO—CH_3 \rightarrow CO \uparrow + CO_2 \uparrow + (CH_3CO)_2O.$$

Ceci conduit, pour l'écriture de la réaction entre le formiate de cuivre (II) et l'anhydride acétique, à la formule (8) du tableau II.

TABLEAU II

	Réactions	ΔG^o (kcal)
(3)	$\langle CuF_2 \rangle + 2\,((CH_3CO)_2O) \rightarrow \langle Cu\,(CH_3COO)_2 \rangle + 2\,[CH_3COF]$	+12,0
(4)	$\langle CuCl_2 \rangle + 2\,((CH_3CO)_2O) \rightarrow \langle Cu\,(CH_3COO)_2 \rangle + 2\,(CH_3COCl)$	+29,1
(5)	$\langle CuS \rangle + 2\,((CH_3CO)_2O) \rightarrow \langle Cu\,(CH_3COO)_2 \rangle + ((CH_3CO)_2\,S)$	+27,7
(6)	$\langle Cu\,(HCOO)_2 \rangle + 2\,((CH_3CO)_2O) \rightarrow \langle Cu\,(CH_3COO)_2 \rangle + 2\,[CO] + 2\,(CH_3COOH)$	—28,0
(7)	$\langle CuSO_4 \rangle + ((CH_3CO)_2O) \rightarrow \langle Cu\,(CH_3COO)_2 \rangle + [SO_3]$	+24,8
(8)	$\langle CuC_2O_4 \rangle + ((CH_3CO)_2O) \rightarrow \langle Cu\,(CH_3COO)_2 \rangle + [CO] + [CO_2]$	—11,0

TABLEAU III

	$-\Delta H^0_f$ (kcal/mole)	$-\Delta G^0_f$ (kcal/mole)
⟨ CuF_2 ⟩	–	119,3 (4)
⟨ $CuCl_2$ ⟩	–	38,7 (4)
⟨ CuS ⟩	–	11,7 (5)
⟨ $CuSO_4$ ⟩	–	158,0 (4)
⟨ $Cu(HCO_2)_2$ ⟩	178,6 (6)	147,6 (*)
⟨ $Cu(CH_3COO)_2$ ⟩	214,3 (6)	166,4 (*)
⟨ CuC_2O_4 ⟩	185,0 (6)	160,7 (*)
(CH_3COOH)	–	93,6 (7)
($(CH_3CO)_2O$)	–	121,7 (7)
(CH_3COCl)	–	43,3 (**)
($(CH_3CO)_2S$)	–	61,1 (**)
[CH_3COF]	–	92,2 (**)
[CO]	–	32,8 (7)
[CO_2]	–	94,3 (7)
[SO_3]	–	88,5 (5)

Pour calculer les variations d'enthalpie libre accompagnant les réactions du tableau II, nous avons utilisé les valeurs d'enthalpie libre de formation rassemblées dans le tableau III. Les valeurs marquées d'un astérisque ont été calculées en utilisant une valeur expérimentale de l'enthalpie de formation et en estimant l'entropie du composé par la méthode de Kelley. Les valeurs marquées de deux astérisques ont été estimées, soit par la méthode de Van Krevelen (8) (sulfure de diacétyle), soit par une méthode d'estimation personnelle (2).

3. CONCLUSION. — La concordance entre les résultats expérimentaux et thermodynamiques est bonne, sauf dans le cas du fluorure de cuivre. Dans ce dernier cas, le noircissement de la solution semble indiquer que la réaction réelle est certainement plus complexe que la réaction d'échange (3) que nous avons écrite.

(*) Séance du 14 février 1972.

(1) A. RECOURA, *Comptes rendus*, 148, 1909, p. 1105.
(2) G. BARRAL, *Thèse*, Grenoble, décembre 1971.
(3) H. SCHMIDT, C. BLOHM et G. JANDER, *Angew. Chem.*, A, 59, nos 7/8, 1947, p. 233.
(4) JANAF, *Thermochemical Tables*, P. B. 168.370 et suppléments, P. B. 168.370-1-2-3.
(5) W. N. LATIMER, *Oxidation potentials*, Prentice Hall, 1961.
(6) D. E. WILCOX et L. A. BROMLEY, *Ind. Eng. Chem.*, 55, 1963, p. 32-39.
(7) J. H. PERRY, *Chemical Engineers' handbook*, Mac Graw Hill, 1963.
(8) D. W. VAN KREVELEN et H. A. G. CHERMIN, *Chem. Eng. Sc.*, 1 (2), 1951, p. 66; 1 (5), 1952, p. 238.

Institut National Polytechnique de Grenoble,
École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrométallurgie,
Domaine Universitaire,
38-*Saint-Martin-d'Hères, Isère.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude spectrophotométrique et dichroïsme circulaire de quelques complexes tartriques actifs d'ions de transition bivalents* (*variation du pH des solutions*). Note (*) de Mlle **Anna Carillo**, MM. **Pierre Vieles** et **Alain Bonniol**, présentée par M. Georges Champetier.

Après une brève étude des spectres infrarouges de l'acide D(+)-tartrique et de ses complexes de cobalt (II), zinc (II), nickel (II), cuivre (II) et manganèse (II), nous déterminons les courbes de dichroïsme circulaire de chacun de ces composés ainsi que leur variation avec le pH.

Les complexes tartriques de formule générale $C_4H_4O_6M$ où M représente un métal bivalent, ont été préparés en faisant réagir des mélanges équimolaires de tartrate disodique et de sulfate métallique [1]. Ce sont des sels peu solubles, mais bien cristallisés, dont la formule a été vérifiée par l'analyse.

1. Spectres d'absorption infrarouge (solide dispersé dans KBr) :

Unité : cm^{-1}; T : tartrate

	COO asym.	COO sym.	C—O alcoolique	OH lié au métal	OH alcool dimère
TH_2	1740	1440	1130–1090	3 330–3 400	
TCo	1610	1410	1080–1040	3 150	3 440
TNi	1600	1450	1050	3 130	3 430
TCu	1620	1395	1090–1050	3 100	3 420–3 350
TMn	1580	1450	1100	3 100	3 500
TZn	1600	1425	1090–1050	2 990	3 400

Tous ces sels présentent régulièrement une absorption vers 1600 cm^{-1}, causée par le groupement COO de l'acide [2] alors que pour l'acide D (+)-tartrique seul, ce groupement absorbe vers 1740 cm^{-1}. Un tel déplacement est dû à la chélation du métallotartrate.

Polarité de la liaison métal-groupement acide. — Le caractère plus ou moins covalent de cette liaison peut être déterminé à partir de l'écart entre les longueurs d'onde de ν (COO) sym. et ν (COO) asym. [3].

Résultats (à l'état solide) :

Unité : cm^{-1}

	COO asym.	COO sym.	Δ
TCo	1610	1410	200
TNi	1600	1450	150
TCu	1620	1395	225
TMn	1580	1450	130
TZn	1600	1425	175

Le caractère covalent de la liaison COO-métal augmente de Mn à Ni, Zn, Co, Cu.

2. Dichroïsme circulaire. — *a. Acide tartrique.* — L'acide tartrique présente un dichroïsme circulaire dans la région 250 à 260 nm, ce qui est attribué ([3]) à une structure cyclique de la molécule. Les mesures à différents pH du dichroïsme circulaire à 225 nm permettent, en opérant comme il a été précécemment indiqué pour l'acide lactique ([4]), de déterminer la constante globale apparente de dissociation de cet acide à 25°C : $-\log K_1 K_2 = 6{,}8 \pm 0{,}1$, à la force ionique 0,2 fixée par KCl.

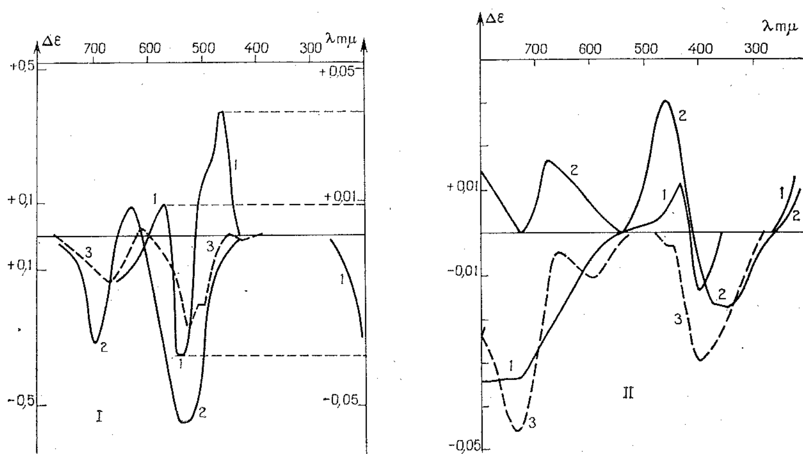


Fig. 1. — Tartrates de cobalt (II).

Courbe 1 : Tartrate de cobalt (II) $TCo(OH_2)_2$;
» 2 : $TCo(OH)_2Co$;
» 3 : $TCo(OH)_2Na_2$.

Fig. 2. — Tartrates de nickel (II).

Courbe 1 : Tartrate de nickel (II) $TNi(OH_2)_2$;
» 2 : $TNi(OH)_2Na$;
» 3 : Composé basique (formule non définie).

b. Les tartrates. — L'influence du pH sur l'allure des courbes de dichroïsme circulaire des composés étudiés permet la mise en évidence des divers types de complexes suivants :

Tartrate de cobalt (II) (*fig.* 1). — Par addition de soude sur TCo (courbe 1), on observe les composés $TCo(OH)_2Co$ (courbe 2) et $TCo(OH)_2^{--}$ indiqués par Mathieu ([1]).

On remarque que, comme dans le cas des lactates métalliques ([4]), les courbes correspondant aux dérivés basiques traduisent un net accroissement du dichroïsme circulaire (Δε).

Tartrate de nickel (*fig.* 2). — Par addition de soude sur TNi (courbe 1) un précipité apparaît qui se dissout pour NaOH/Ni = 2 par formation de TNi $(OH)_2^{--}$. Si NaOH/Ni = 3, un autre composé basique de formule non déterminée [1] est mis en évidence par la courbe 3.

Tartrate de cuivre (*fig.* 3). — Par addition de soude à TCu (courbe 1) on observe de pH 5 à 10,7 la formation de TCu^{--} maximale à pH 10,3 (courbe 2) aux pH supérieurs, l'allure très différente de la courbe 3 traduit la formation de TCu $(OH)_2^{--}$.

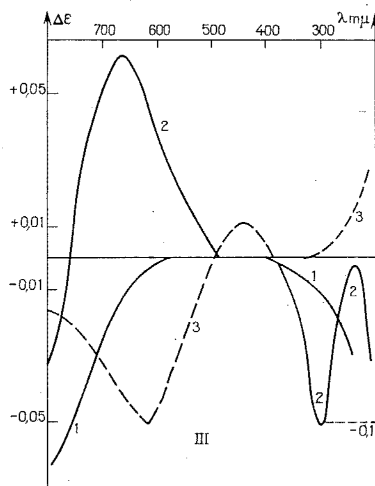


Fig. 3. — Tartrates de cuivre (II).

Courbe 1 : Tartrate de cuivre (II) TCu $(OH_2)_2$;
» 2 : TCu Na;
» 3 : TCu Na_2.

Tartrate de manganèse (II). — La trop faible absorption dans le visible limite l'étude au domaine ultraviolet.

Le dichroïsme circulaire gauche de la solution de TMn dans la région voisine de 220 nm évolue par addition de NaOH, il apparaît un maximum de dichroïsme circulaire droit très atténué atteint pour NaOH/Mn = 2, vers 230 nm. Ce complexe correspond au manganotartrate de sodium TMn $(OH)_2^{--}$ [6].

Tartrate de zinc (II). — Le dichroïsme circulaire gauche en ultraviolet, de TZn présente une analogie avec celle de TCo. L'addition de soude provoque un précipité soluble dans un excès. Le dichroïsme circulaire

dont l'amplitude diminue ne change toutefois pas de signe, on ne peut donc pas mettre en évidence la formation de $TZn(OH)_2^{--}$.

(*) Séance du 21 février 1972.

(1) J.-P. Mathieu, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1934, p. 1713.
(2) J. Bolard, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 7 et 894.
(3) W. Thiemann, *Tetrahedron*, 27 (7), 1971, p. 1465-1479.
(4) A. Bonniol et P. Vieles, *J. Chim. Phys.*, 65, 1968, p. 414.
(5) P. Vieles et N. Israely, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 139.
(6) M. Amadori, *Gazz. Chim. Ital.*, 61, 1931, p. 230.

Laboratoire de Chimie générale,
Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon,
34-Montpellier,
Hérault.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Grandeurs thermodynamiques relatives à la fusion de l'azoture d'hydrazinium* N_5H_5. Note (*) de MM. **Louis Abello** et **Florin Margineanu**, présentée par M. Paul Laffitte.

Les auteurs ont déterminé l'enthalpie (3,78 ± 0,06 kcal/mole) et l'entropie (10,9 ± 0,2 cal/degré/mole) de fusion de l'azoture d'hydrazinium à l'aide d'un microcalorimètre Calvet; il a été tenu compte d'un léger caractère hygroscopique de ce produit.

La connaissance des constantes thermodynamiques ΔH et ΔS d'un changement d'état d'une substance chimique est un complément important aux propriétés physicochimiques [(1), (2)] de celle-ci. La fusion est l'un de ces changements d'état et celle de N_5H_5 a déjà été étudiée (3); sa température a été déterminée avec précision et est alors utilisée comme critère de pureté. Les enregistrements d'analyse thermique différentielle n'étant généralement pas assez précis pour une évaluation quantitative, la mesure de la chaleur de fusion (ΔH_{fusion}) a été réalisée à l'aide d'un appareil convenant bien à ce type de détermination [(3), (4)] : le microcalorimètre Calvet utilisé en enthalpimètre différentiel subissant des montées linéaires de température de 9°C/h.

La nature particulière de la substance étudiée nous a imposé un protocole opératoire bien précis. En effet, N_5H_5 subit vers 130°C une décomposition qui peut devenir violente s'il est conditionné en vase clos. En outre, le maximum du pic de fusion se situe vers 75°C et l'obtention d'une ligne de base convenable nous oblige à chauffer l'échantillon jusqu'à 90°C environ, soit seulement 40° en dessous du point de décomposition.

Dans ces conditions, un certain nombre de principes de sécurité ont été appliqués :

— faible masse de l'échantillon; nous avons pris entre 0,5 et 0,6 g de produit;

— durée d'exposition au chauffage la plus faible possible, pour cela nous avons utilisé une vitesse de chauffe assez grande (9°C/h); nous avons de plus sorti la cellule calorimétrique du four immédiatement après obtention d'une ligne de base suffisante;

— le produit a été placé, non pas en tube scellé mais dans un « tube à essais » simplement obturé par un bouchon de caoutchouc. Celui-ci eut été chassé si un début de décomposition s'était produit, évitant tout risque d'explosion.

Nous avons constaté, après chaque expérience, qu'aucune dégradation n'avait affecté l'azoture d'hydrazinium.

Le tableau regroupe les résultats de cette étude qui a été réalisée avec des échantillons provenant de deux préparations différentes et ayant subi divers traitements. Nous avons pu mettre en évidence une légère hygroscopicité du produit. En effet seules les valeurs 4, 5, 6, 7 et 8 sont à retenir parce qu'obtenues avec du N_5H_5 sec.

TABLEAU

N°	Traitement	ΔH (kcal/mole)	ΔS (cal/degré/mole)
	Première préparation		
1	Sans	3,52	–
2	»	3,51	–
3	»	3,53	–
	Deuxième préparation		
4	Sans	3,78	10,9
5	Broyé	3,79	10,9
6	»	3,73	10,7
7	Sublimé	3,76	10,8
8	»	3,84	11,0
9	Sublimé + 2 semaines	3,63	–
10	Broyé + 1 mois	3,60	–

Les trois premières expériences ont été faites avec une substance préparée depuis deux mois et stockée en flacon clos et atmosphère normale. Les cinq suivantes ont eu lieu avec une préparation récente, lavée à l'éther anhydre (n° 4) et conservée quelque temps sous atmosphère sèche (dessiccateur garni avec de l'anhydride phosphorique) (nos 5, 6, 7 et 8). Les résultats montrent un écart important entre les deux séries de manipulations alors qu'une reproductibilité convenable est observée au sein de la seconde.

Afin de vérifier que la différence provenait bien du traitement subi et non de la préparation nous avons conservé en flacon clos et atmosphère normale les échantillons 9 et 10 qui étaient respectivement des mêmes lots que 5, 6 et 7, 8. Ces dernières chaleurs de fusion confirment notre hypothèse et prouvent que la conservation de l'azoture d'hydrazinium doit s'entourer de certaines précautions.

Ces constatations et leur étude objective nous permettent à partir des expériences 4, 5, 6, 7 et 8 de proposer :

$$\Delta H_{\text{fusion}} = 3,78 \pm 0,06 \text{ kcal/mole},$$

$$\Delta H_{\text{fusion}} = 10,9 \pm 0,2 \text{ cal/degré/mole}.$$

Les enregistrements ont bien l'allure habituelle des courbes de fusion obtenues au microcalorimètre Calvet [(3), (4)]. L'effet thermique a été calculé par comparaison des surfaces des pics de fusion et de ceux donnés par l'effet Joule à la même température.

(*) Séance du 28 février 1972.

(1) G. PANNETIER et F. MARGINEANU, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1972 (sous presse).

(2) G. PANNETIER, F. MARGINEANU, A. DEREIGNE et R. BONNAIRE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972 (sous presse).

(3) J. P. BROS, *Actes du Colloque international du C. N. R. S.*, n° 156 : *Sur les Développements récents de la Microcalorimétrie et de la Thermogenèse*, juillet-août 1965, p. 274.

(4) J. P. BROS et F. M. CAMIA, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2309.

Laboratoire de Cinétique chimique
de l'Université de Paris VI,
E. R. A.
au C. N. R. S. n° 24,
1, *rue Guy-de-la-Brosse,*
75-Paris, 5e.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par spectroscopie infrarouge de l'influence de l'addition de sels d'ammonium quaternaires à l'eau à différentes températures.* Note (*) de Mlle Anne de Trobriand, M. Maurice Ceccaldi, Mlle Monique Henry, Mme Marie-Madeleine Marciacq-Rousselot et M. Michel Lucas, présentée par M. Gaston Charlot.

Nous avons étudié, à différentes températures, le déplacement de la bande 2135 cm^{-1} de l'eau, attribuée à la combinaison des fréquences de libration et de cisaillement, quand on ajoute des sels d'ammonium quaternaires. En accord avec les résultats acquis précédemment par RMN, il semble que, aux températures supérieures à 20°, les cations tétraalkylammonium soient d'autant plus « déstructurants » qu'ils sont volumineux et que la température est élevée.

L'influence sur la « structure » de l'eau des sels d'ammonium quaternaires en solution aqueuse a été très étudiée, et l'on est généralement arrivé à la conclusion que la présence en solution des cations les plus volumineux augmentait la force des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau. Cependant cette conclusion a été récemment mise en doute à la suite d'études de résonance magnétique nucléaire du déplacement chimique de l'eau dans des solutions de bromure de tétraalkylammonium [1], ou encore dans celles de fluorures, chlorures et bromures de ces cations [[2], [3]]. En vue de confirmer les présomptions résultant de ces premières expériences, nous avons étudié par spectrométrie infrarouge l'influence de l'addition à l'eau de fluorures, chlorures et bromures de tétraméthyl, tétrabutyl et tétraisopentylammonium sur le déplacement de la bande de l'eau de fréquence 2135 cm^{-1}, attribuée à la combinaison des fréquences de libration et de cisaillement.

Nous avons mesuré le déplacement de cette bande pour l'eau pure et pour les différentes solutions aqueuses à diverses températures en fonction de la nature du sel, la concentration étant maintenue dans tous les cas à 1 mole par kilogramme d'eau. Les spectres ont été enregistrés sur un appareil « Perkin-Elmer 221 », l'épaisseur de l'échantillon étant de 9 μ.

Les résultats des mesures sont représentés sur la figure 1. L'élévation de la température de l'eau provoque un déplacement de la bande vers les basses fréquences. Si l'on fixe la température, l'addition à l'eau des fluorures provoque dans tous les cas un déplacement vers les fréquences élevées, et l'addition des chlorures et bromures l'effet inverse. Si l'on associe un déplacement vers les basses fréquences à une diminution de la force des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau, on est conduit à attribuer aux fluorures un effet structurant correspondant au renforcement de ces liaisons, et aux chlorures et bromures un effet déstructurant.

La nature du cation joue un rôle important. Aux températures supérieures à 20° environ, le déplacement relatif vers les basses fréquences augmente avec la taille du cation et la température. D'après l'allure des courbes, on obtiendrait probablement l'effet inverse aux températures inférieures. Par conséquent, plus le cation serait volumineux, plus il provoquerait un affaiblissement des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau à haute température et un renforcement à basse température.

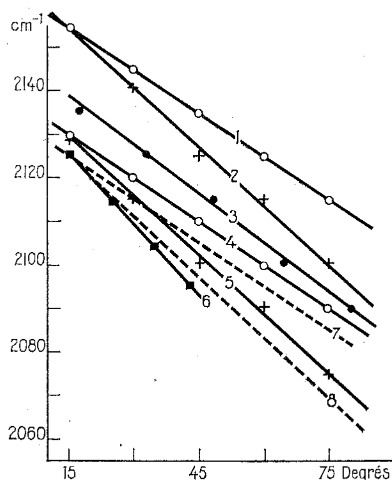


Fig. 1. — Influence de la nature des sels et de la température sur la position de la bande de combinaison des vibrations intermoléculaires de libration et de la vibration de cisaillement. Sels utilisés : 1, Me_4NF; 2, Bu_4NF; 3, eau pure; 4, Me_4NCl; 5, Bu_4NCl; 6 $(i\text{-}Pe)_4NCl$; 7, Me_4NBr; 8, Bu_4NB .

Sur la figure 2, nous avons représenté les résultats des mesures du déplacement chimique du proton de l'eau, déterminé par résonance magnétique nucléaire, en fonction de la température et de la nature du sel en solution ([3]). La concentration est toujours fixée à une mole par kilogramme d'eau. Les sels sont les mêmes que précédemment.

La comparaison entre les deux figures montre qu'il existe entre elles une grande analogie; les conclusions tirées sont les mêmes dans les deux cas.

Elles sont cependant en contradiction avec celles, déduites par Worley et Klotz ([4]), de l'étude dans le proche infrarouge du spectre de HOD en solution dans l'eau lourde en présence de sels; ces auteurs ont mesuré les intensités relatives des bandes à 7 008 et 6 430 cm^{-1}, et ont attribué un caractère structurant au bromure de tétrabutylammonium à 25°, d'après leur variation en fonction de la température et de l'addition de

sels. L'interprétation de cette région du spectre est particulièrement délicate car il est constitué de nombreuses bandes harmoniques dont l'attribution est mal définie. En outre, d'après nos mesures, l'addition de bromure de tétrabutylammonium à l'eau modifie bien les intensités

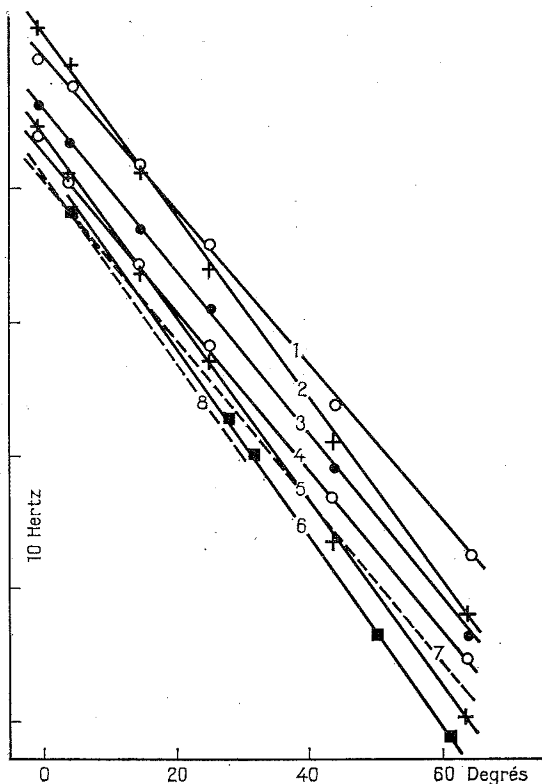


Fig. 2. — Influence de la nature des sels et de la température sur le déplacement chimique du proton de l'eau. Sels utilisés : 1, Me_4NF; 2, Bu NF; 3, eau pure; 4, Me_4NCl; 5, Bu_4NCl; 6, $(i\text{-Pe})_4NCl$; 7, Me_4NBr; 8, Bu_4NBr.

relatives dans le même sens qu'une diminution de température, mais par contre provoque un déplacement de la bande située à 6 000 cm^{-1} vers les fréquences élevées comme le ferait une augmentation de la température. De plus, nous avons étudié la modification des intensités relatives des bandes de cette région du spectre, en ajoutant à une solution à 1 % en poids d'eau légère et 99 % d'eau lourde, les sels suivants : chlorures de sodium, potassium et césium. L'utilisation des critères de structuration proposés par Worley et Klotz nous a conduit à attribuer à l'ion césium un caractère plus structurant qu'à l'ion sodium, l'ion potassium jouant un

rôle intermédiaire. Le caractère peu vraisemblable de telles conclusions nous incitent à une grande réserve vis-à-vis de toute tentative d'utilisation de cett région du spectre pour étudier l'effet des solutés sur la structure de l'eau.

(*) Séance du 31 janvier 1972.

(1) J. DAVIES, S. ORMONDROYD et M. C. R. SYMONS, *Chem. Comm.*, 1971, p. 1205.
(2) M. LUCAS et M.-M. MARCIACQ-ROUSSELOT, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 312.
(3) M.-M. MARCIACQ-ROUSSELOT, A. DE TROBRIAND et M. LUCAS, *J. Phys. Chem.* (sous presse).
(4) J. D. WORLEY et I. M. KLOTZ, *J. Chem. Phys.*, 45, 1964, p. 2868.

Département de Génie radioactif,
B. P. nº 6,
92-*Fontenay-aux-Roses,*
Hauts-de-Seine ;
Département de Recherche et Analyse,
Saclay, B. P. nº 2,
92-*Gif-sur-Yvette, Essonne*
et
Laboratoire
de Physique expérimentale moléculaire,
Faculté des Sciences,
9, *quai Saint-Bernard,* Tour 22,
75-*Paris,* 5e.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Relaxation diélectrique de quelques alcools normaux en solution, à la fréquence de* 35 GHz. Note (*) de MM. **Jean Sabench**, **Georges Loyer** et **Jean F. Regnier**, transmise par M. Adolphe Pacault.

La mesure de la constante diélectrique complexe, grâce à un interféromètre à faisceaux séparés, a permis de mettre en évidence, pour les alcools aliphatiques normaux dissous dans CCl_4, plusieurs domaines de concentration où la relaxation peut être représentée par deux temps de type Debye.

Nous avons fait l'étude diélectrique des alcools aliphatiques normaux (du propanol à l'octanol), par interférométrie hyperfréquence à 35 GHz. Les corps ont été étudiés à l'état pur et en solution dans CCl_4, ε_0 étant mesuré à 100 kHz. Nous avons en outre posé : $\varepsilon_\infty = n_D^2$. Ce choix de ε_∞ est sujet à discussion, car il existe différentes méthodes pour l'obtenir [2] mais aucune d'entre elles n'est pleinement satisfaisante.

Tableau I

		30°			40°			50°		
		D_1	D_2	D_3	D_1	D_2	D_3	D_1	D_2	D_3
C_3	$\tau_1\times10^{10}$...	–	0,84	0,40	–	0,57	–	4,12	0,43	–
	$\tau_2\times10^{12}$...	4,40	1,75	0,94	–	1,76	–	4,40	1,80	–
C_4	$\tau_1\times10^{10}$...	3,15	1,00	0,34	1,96	0,79	0,32	1,30	0,61	–
	$\tau_2\times10^{12}$...	3,90	2,05	0,87	4,00	2,10	1,80	4,00	2,00	–
C_5	$\tau_1\times10^{10}$...	2,43	1,03	0,42	2,32	0,82	0,64	1,65	0,64	0,39
	$\tau_2\times10^{12}$...	3,45	1,72	0,64	3,80	2,05	1,63	4,20	2,14	1,80
C_6	$\tau_1\times10^{10}$...	3,39	1,13	0,70	1,79	0,88	–	1,31	0,70	–
	$\tau_2\times10^{12}$...	3,00	1,30	0,66	2,90	1,60	–	2,90	1,70	–
C_7	$\tau_1\times10^{10}$...	3,23	1,79	0,53	2,74	1,12	0,60	1,60	0,84	–
	$\tau_2\times10^{12}$...	2,40	1,40	0,60	2,50	1,50	1,10	2,60	1,50	–
C_8	$\tau_1\times10^{10}$...	4,16	1,90	1,00	2,46	1,57	1,06	1,43	0,98	–
	$\tau_2\times10^{12}$...	2,00	1,23	0,70	2,05	1,50	1,20	1,80	1,50	–

Valeurs de τ_1 et τ_2 :
D_1, domaine des grandes concentrations;
D_3, » » faibles » ;
D_2, » intermédiaire.

Les résultats ont été traités en utilisant une méthode graphique due à Barriol, Boule et Diguet [1] qui suppose l'existence de deux temps de relaxation de type Debye τ_1 et τ_2. On écrit alors

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{A_1}{1+\omega^2\tau_1^2} + \frac{A_2}{1+\omega^2\tau_2^2},$$

$$\varepsilon'' = \frac{A_1\,\omega\tau_1}{1+\omega^2\tau_1^2} + \frac{A_2\,\omega\,\tau_2}{1+\omega^2\tau_2^2},$$

A température constante et à fréquence fixe, la variation de concentration permet de calculer ces deux temps de relaxation qui, dans un certain domaine sont indépendants de la concentration.

L'utilisation de cette méthode (*fig.* 1) permet de mettre en évidence ces différents domaines où la relaxation peut être représentée par deux temps. On peut constater que cette représentation est meilleure lorsque

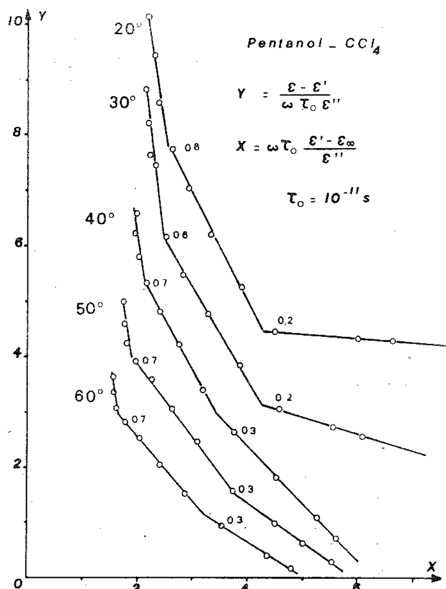


Fig. 1

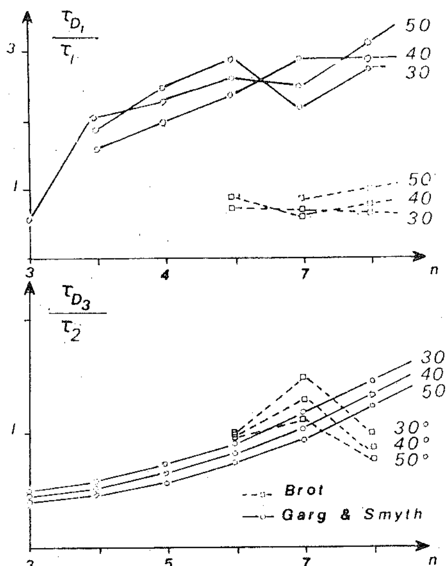


Fig. 2

Fig. 2. — Alcools $C_nH_{2n+2}O$ purs : comparaison avec les résultats d'autres auteurs.

la dilution augmente. Pour des solutions concentrées il paraît exister une distribution plus grande des temps de relaxation, mais la représentation par deux temps paraît encore acceptable.

Pour le propanol cette représentation donne des résultats moins satisfaisants que pour les autres alcools.

Les temps de relaxation trouvés pour les solutions concentrées sont comparables avec ceux trouvés par Brot ([3]) pour les corps purs. De même, τ_2 est comparable avec les valeurs trouvées par Garg et Smyth ([4]), toujours pour les produits purs ; l'accord est moins bon pour τ_1 (*fig.* 2).

Les valeurs trouvées pour le butanol en solution diluée sont aussi comparables avec celles trouvées par Crossley ([5]) pour le butanol dissous dans l'heptane.

Les temps de relaxation τ_1 et τ_2 diminuent lorsque la dilution augmente. On constate (*fig.* 3) que τ_1 croît lorsque la température diminue et lorsque la taille de la molécule augmente, cette dernière variation étant plus importante pour les solutions diluées.

Les variations de τ_2 avec la température (*fig.* 4) sont faibles mais étant donné la précision des mesures on ne peut en tirer aucune conclusion.

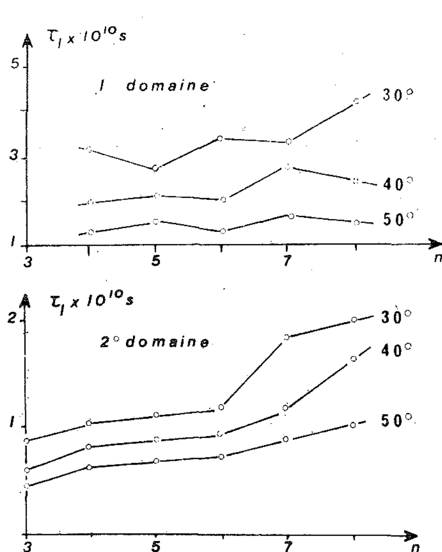


Fig. 3

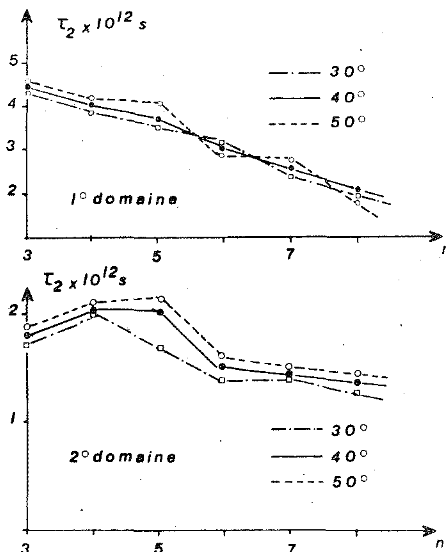


Fig. 4

Fig. 3. — Alcools $C_nH_{2n+2}O$: $\tau_1 = t(n)$.

Fig. 4. — Alcools $C_nH_{2n+2}O$: $\tau_2 = t(n)$.

Il y a tout lieu de croire que τ_1 est dû à la rotation de la molécule, car il augmente avec la taille de celle-ci et avec la concentration qui a pour effet d'augmenter la viscosité et d'accroître le degré d'association, ce qui tend à freiner la rotation de la molécule. Une augmentation de la température produit un effet contraire.

τ_2 semble être dû à la rotation du dipôle OH, il est peu influencé par la température et par la taille de la molécule (en solution diluée).

Les deux temps de relaxation τ_1 et τ_2 semblent être influencés par l'auto-association des molécules d'alcool, ce qui expliquerait que la représentation par deux temps de relaxation est meilleure pour les solutions diluées où le degré d'association est plus faible.

D'autre part la décomposition en trois domaines de concentration apparaît dans la partie réelle (P′) de la polarisation complexe (*fig.* 6) calculée d'après une relation proposée par Rivail [6] et Boule [7].

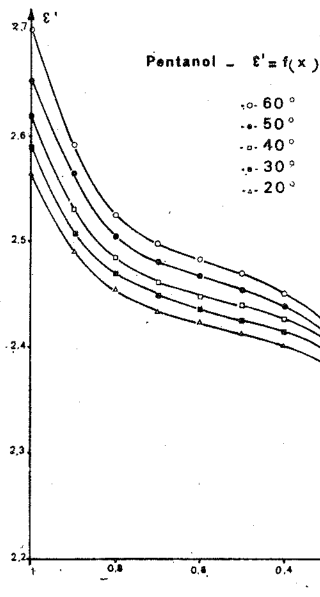


Fig. 5

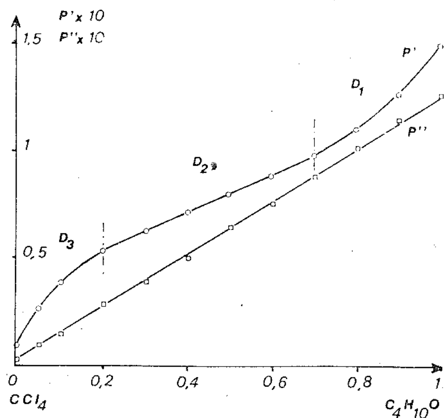


Fig. 6

Fig. 6. — Butanol-CCl_4 30°.
Polarisation complexe.

Une étude du facteur de corrélation de Kirkwood, faite par Gold et Perrine [8] met aussi en évidence ces trois domaines. Enfin, cette décomposition est aussi visible sur la variation de ε' avec la concentration (*fig.* 5).

On remarquera enfin que, pour tous les corps étudiés il existe une concentration particulière (proche de 0,2 en fraction molaire d'alcool) pour laquelle ε' est indépendant de la température.

(*) Séance du 14 février 1972.

(¹) Barriol, Boule et Diguet, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1977.
(²) Boule, *Thèse*, Nancy, 1970, p. 73.
(³) Brot, *Thèse*, Paris, 1956.
(⁴) Garg et Smyth, *J. Phys. Chem.*, *U. S. A.*, 69, n° 4, 1965, p. 1294.
(⁵) Crossley, *J. Phys. Chem.*, *U. S. A.*, 75, n°s 12, 1971, p. 1790.
(⁶) Rivail, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 981.
(⁷) Boule, *Thèse*, Nancy, 1970, p. 6 et 75.
(⁸) Gold et Perrine, *J. Phys. Chem.*, *U. S. A.*, 71, n° 13, 1967, p. 4218.

Laboratoire de Chimie structurale,
Équipe de Recherche
associée au C. N. R. S. n° 168,
Université des Sciences et Techniques
du Languedoc,
place Eugène-Bataillon,
34-*Montpellier,*
Hérault.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Mécanisme de résorption du métal par les processus d'annihilation des lacunes dans les réactions d'oxydation ou de sulfuration des métaux et relation avec l'effet Kirkendall.* Note (*) de MM. **Pierre Barret, Jean-Claude Colson** et **Michel Lambertin**, présentée par M. Paul Laffitte.

Pour interpréter les observations expérimentales dans le cas de croissances de couches de sulfure ou d'oxydes non stœchiométriques par cations interstitiels ou lacunes cationiques, il est proposé un mécanisme de résorption interne du métal se rapprochant de celui par lequel on explique l'effet Kirkendall.

Au cours de la croissance d'une couche épaisse protectrice ($x_0 > 1000$ Å) par oxydation ou sulfuration d'un échantillon métallique, cylindrique ou sphérique (fils et grains poly ou monocristallins, trichites), l'expérience montre qu'un évidement subsiste à l'intérieur de la couche lorsque la réaction est terminée ($\alpha = 1$) si le transport de matière est assuré de façon prédominante à travers le composé protecteur par migration des cations interstitiels ou des lacunes cationiques [(1), (2)]. Les observations faites par deux d'entre nous au microscope électronique à balayage à des taux de conversion croissant lors de la sulfuration par le sulfure d'hydrogène, ou la vapeur de soufre, ou des mélanges gazeux sulfure d'hydrogène-oxygène de fils de cuivre de pureté 99,999 % et de trichites le confirment [(3), (4)] (*fig.* 1).

Quel est le mécanisme de la disparition du métal ?

Des expériences comparables, réalisées sur des échantillons métalliques de symétrie plane en plaçant des fils témoins de platine à l'interface métal-sulfure (5) montrent que le métal paraît bien traverser progressivement cet interface pour passer dans le composé, sans décollement apparent (du moins par examen au microscope optique) sauf au voisinage des bords. On peut donc se demander si sa résorption a lieu au voisinage immédiat de l'interface métal-composé ou si ce sont au contraire les plans métalliques extrêmes, constituant la face opposée de la lame métallique, supposée abritée du réactif, qui sont progressivement éliminés. S'il en était ainsi et par transposition aux cas de symétrie cylindrique ou sphérique, ne devrait-on pas s'attendre à voir se former dans l'axe ou au centre du métal, un évidement suivi d'un amincissement progressif des parois du tube ou de la coquille métallique ainsi réalisés spontanément?

Or, nos expériences montrent que les choses ne se passent pas ainsi : la résorption du métal est initialement localisée au voisinage de l'interface métal-composé. Il apparaît des pores et des alvéoles à l'aspect tour-

menté [4] (*fig.* 2), mais le noyau métallique central reste relié à l'interface interne de la couche de composé protecteur par des ponts et des filaments dont l'examen, après dissolution du sulfure dans le cyanure de potassium, prouve qu'ils sont métalliques.

Or, dans les réactions envisagées, les étapes réactionnelles de l'interface interne sont génératrices de lacunes dans le métal [(6), (7)] :

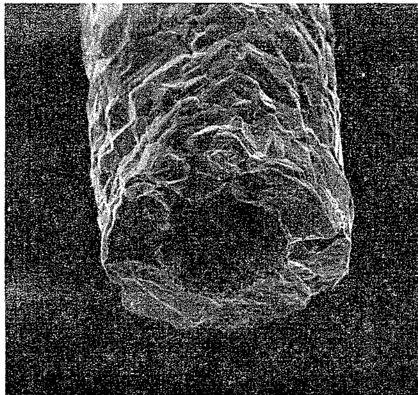


Fig. 1

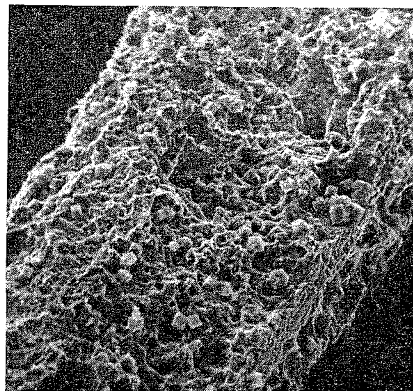
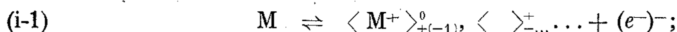


Fig. 2

Fig. 1. — Évidement axial après sulfuration complète d'un fil de cuivre (G × 120).

Fig. 2. — Aspect du cuivre après dissolution de la couche de sulfure (G × 270).

Cations interstitiels :



(i-1) $$\mathrm{M} \rightleftharpoons \langle \mathrm{M}^{+} \rangle^{0}_{+(-1)}, \langle\ \rangle^{+}_{-\ldots} \ldots + (e^{-})^{-};$$

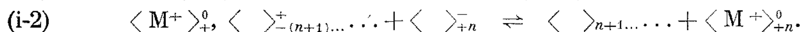


(i-2) $$\langle \mathrm{M}^{+} \rangle^{0}_{+(-1)}, \langle\ \rangle^{+}_{-\ldots} \ldots + (e^{-})^{-} \rightleftharpoons (\mathrm{M}^{+})^{\times}_{0\ldots} \ldots + \langle\ \rangle_{(-1)}.$$

Lacunes cationiques :



(i-1) $$\langle p^{+} \rangle^{0\ldots}_{+n} + \ldots \mathrm{M} \rightleftharpoons \langle \mathrm{M}^{+} \rangle^{0}_{+}, \langle\ \rangle^{+}_{-(n+1)\ldots} \ldots + \langle\ \rangle^{-}_{n};$$



(i-2) $$\langle \mathrm{M}^{+} \rangle^{0}_{+}, \langle\ \rangle^{+}_{-(n+1)\ldots} \ldots + \langle\ \rangle^{-}_{+n} \rightleftharpoons \langle\ \rangle_{n+1\ldots} \ldots + \langle \mathrm{M}^{+} \rangle^{0}_{+n}.$$

La génération de lacunes en régime stationnaire entretient une sursaturation de ces défauts dans le métal au voisinage de l'interface interne. Toutefois, si le coefficient de diffusion des lacunes est du même ordre de grandeur ou plus élevé que les constantes de vitesse des étapes interfaciales internes, l'augmentation locale de la concentration de ces défauts, après l'instant initial, doit être freinée par leur diffusion en régime transitoire dans tout le volume de l'échantillon métallique. Puis, un régime permanent doit s'instituer grâce aux processus d'élimination des lacunes susceptibles d'entrer en action.

Ces processus peuvent être :

1° La germination homogène de pores, à la faveur des fluctuations, c'est-à-dire la création de nouvelles surfaces à l'intérieur du métal.

2° La germination hétérogène de pores par le même mécanisme dont la barrière d'enthalpie libre serait abaissée sur des inclusions, des microfissures ou des micropores.

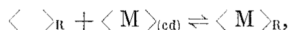
3° La croissance de pores préexistants, par apport de lacunes sur leurs parois.

4° La résorption de plans atomiques incomplets servant de puits à lacunes par montée des dislocations coins.

5° La formation ou l'évolution de boucles prismatiques et de dislocations hélicoïdales [(8), (9)].

La germination homogène de pores est certainement le processus qui exigerait le franchissement de la barrière d'enthalpie libre la plus élevée.

En revanche, la résorption de plans atomiques incomplets ne réclame d'autre énergie que celle qui correspond au franchissement de la barrière d'activation de saut de diffusion d'une lacune en position de proche voisin d'un cran de dislocation coin. Pour marquer qu'un tel processus équivaut à l'annihilation d'une lacune, nous l'écrirons :



$$\langle\ \rangle_{R} + \langle M \rangle_{(cd)} \rightleftharpoons \langle M \rangle_{R},$$

où les indices R et cd signifient : réseau et cran de dislocation.

La vitesse de l'étape correspondante dans une tranche d'épaisseur λ, parallèle à l'interface et de surface unité, où la concentration des lacunes est C_l, celle des crans C_{cd} et C_M celle des sites dans un cristal parfait pourra s'écrire :

$$v = \frac{\lambda\, C_{cd}}{C_M}\left[\overrightarrow{k}\, C_l - \overleftarrow{k}'\,(C_M - C_l)\right],$$

Bardeen et Herring ont en effet calculé la force motrice que constitue la sursaturation en lacunes pour la montée des dislocations coins (10). Mais, la capture des lacunes et la montée aboutissant à la disparition des plans atomiques incomplets, un tel mécanisme de résorption du métal entraînerait l'élimination des dislocations. L'objection peut être levée en faisant appel au mécanisme de Frank et Read (11) de rotation d'une dislocation coin autour d'une dislocation vis constituant ensemble une dislocation en L. Le même processus peut intervenir avec une dislocation coin reliant deux vis.

Toutefois, dans les régions où le nombre de lacunes à annihiler est très élevé, le mécanisme de montée en rampe spirale peut être insuffisant de sorte que les lacunes s'élimineront par d'autres processus : croissance de pores préexistants (12) (le calcul à partir de la relation de Thomson-Gibbs, montre que les micropores doivent avoir un diamètre de l'ordre du dixième de micron pour servir efficacement de germes lorsque la sursaturation est de 10^{-2}) et germination hétérogène de pores.

En conclusion, nos observations expérimentales d'après lesquelles la résorption du métal débute au voisinage de l'interface métal-composé s'explique à la fois par la germination et la croissance de pores et cavités et par un mécanisme analogue au « moulin » de Frank et Read. Notre interprétation repose sur les mêmes bases que celle de l'effet Kirdendall [13] et les mêmes calculs théoriques peuvent être utilisés : nous donnerons dans une publication plus détaillée le calcul de la répartition des lacunes dans le métal compte tenu des processus d'annihilation.

Mais l'effet Kirdendall est lié à une diffusion en régime transitoire, alors que notre phénomène est observable en régime permanent. Ses effets sont alors beaucoup plus importants.

(*) Séance du 21 février 1972.

(1) A. Bruckmann, *Corrosion Sciences*, 7, 1967, p. 51.
(2) V. P. Crousier, *Rev. Chim. min.*, 16, 1969, p. 381.
(3) G. Pawlowski, C. Mathiron, D. Delafosse et J. C. Colson, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 2, 1972, p. 622.
(4) M. Lambertin et J. C. Colson, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 626.
(5) S. Mrowec, *Z. Physik. Chem.*, Neue Folg, 29, 1961, p. 47.
(6) M. Soustelle, *J. Chem. Phys.*, 67, 1970, p. 1773.
(7) P Barret, *Cinétique hétérogène*, Gauthier-Villars, Paris, 1972.
(8) J. Friedel, *Dislocations*, Pergamon Press, 1964.
(9) R. Grilhe, *Thèse*, Paris, 1965.
(10) J. Bardeen et C. Herring, *Imperfection in Nearly Perfect Crystals* (W. Schockley Ed.), chap. 10, Wiley, New-York, 1952.
(11) W. T. Read, *Les dislocations dans les cristaux*, Dunod, Paris, 1957, p. 83.
(12) R. S. Barnes et D. J. Mazey, *Acta Met.*, 6, 1958, p. 1.
(13) A. D. Smigelskas et E. O. Kirkendall, *Trans. A. I. M. E.*, 171, 1947, p. 130.

Laboratoire de Recherches
sur la Réactivité des Solides
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences,
6, *boulevard Gabriel*, 21-*Dijon*,
Côte-d'Or.

ÉLECTROCHIMIE. — *Influence du pH sur le chargement cathodique en hydrogène du fer et des aciers.* Note (*) de MM. **Jacques Galland**, **Jacques Chêne**, **Pierre Azou** et **Paul Bastien**, Membre de l'Académie.

Si des échantillons d'aciers doux ou extra-doux sont chargés en hydrogène par voie intensiostatique pendant des durées d'électrolyse identiques à différents pH, on observe une diminution de l'absorption de l'hydrogène quand le pH augmente. De même, en effectuant un chargement cathodique à travers une membrane cylindrique, on constate une diminution de la vitesse de perméation de l'hydrogène, lorsque le pH augmente. Les processus de pénétration de l'hydrogène dans le fer et les aciers par chargement cathodique dépendent donc très étroitement du pH.

Il nous a semblé important de préciser l'étude de l'influence des conditions d'électrolyse, et en particulier du pH, sur la pénétration de l'hydrogène dans le fer et les aciers. Pour cela, nous avons effectué deux séries d'expériences, les unes basées sur l'absorption de l'hydrogène dans des éprouvettes massives d'acier doux, les autres basées sur la perméabilité de membranes d'acier extra-doux. Les solutions aqueuses électrolytiques utilisées étaient à base d'acide chlorhydrique ou de soude, contenant de l'hydrazine comme dépolarisant anodique.

Pour les études d'absorption, nous avons effectué deux séries différentes de chargement en hydrogène, sur la section droite (1 cm^2) d'éprouvettes cylindriques d'acier doux préalablement dégazées sous vide, ayant la composition suivante :

C : 0,12 %, Mn : 0,40 %, Si : 0,19 %, S : 0,02 %, P : 0,02 %.

Les densités de courant utilisées sont de 10 mA/cm^2 pendant 1000 mn ou de 50 mA/cm^2 pendant 150 mn, ce qui nous situe avant la période de rétrodiffusion de l'hydrogène ([1]). Les échantillons sont ensuite dégazés sous vide pendant 30 mn à 600°.

Nous constatons (*fig.* 1) que la quantité d'hydrogène absorbé est fonction du pH, et diminue depuis pH 1 jusqu'à pH 8 environ ; la quantité d'hydrogène reste ensuite constante quand le pH augmente.

Pour les essais de perméabilité nous avons utilisé des tubes cylindriques rectifiés de 2 mm d'épaisseur, préalablement recuits sous vide, en acier extra-doux ayant la composition suivante :

C : 0,08 %, Mn : 0,35 %, Si : 0,29 %, S : 0,02 %, P : 0,02 %.

Un préchargement cathodique est effectué avec une très faible densité de courant pendant 1 h; il a pour but de préparer la surface en éliminant

les gaz préalablement adsorbés et permet d'améliorer la reproductibilité des résultats pour la détermination du coefficient de diffusion (2).

Le chargement cathodique proprement dit se fait sur la surface latérale externe du tube avec une densité de courant constante égale à 3,5 mA/cm². l'hydrogène qui diffuse à travers le tube est collecté dans une enceinte de mesure à l'aide d'une pompe à vapeur de mercure, qui assure un vide supérieur à 10^{-4} Torr au contact de la paroi interne du tube. La courbe

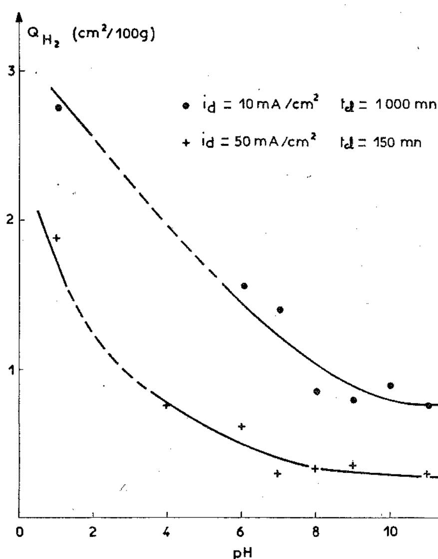


Fig. 1

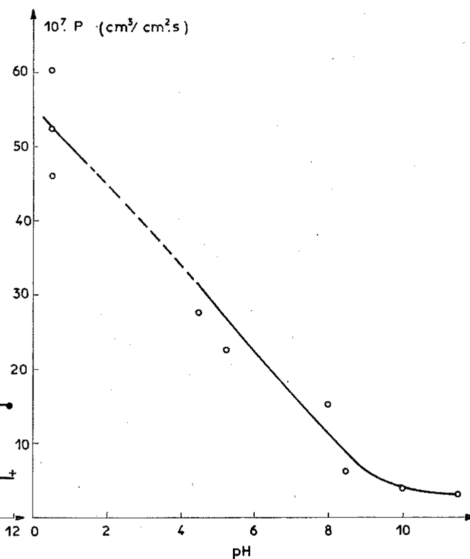


Fig. 2

Fig. 1. — Variation de la teneur en hydrogène.

Fig. 2. — Variation de la vitesse de perméation.

de désorption donnant l'augmentation de la pression d'hydrogène dans l'enceinte de mesure en fonction du temps d'électrolyse permet de calculer, à la température considérée, la vitesse de perméation P, le coefficient de diffusion D, et la concentration superficielle en hydrogène C_0.

Pour étudier l'influence du pH, nous avons fait subir à un même échantillon soumis à un régime permanent de diffusion d'hydrogène des variations successives de pH de l'électrolyte, en attendant entre chaque nouvelle variation l'établissement d'un flux stationnaire de diffusion d'hydrogène.

L'ensemble des résultats donnant la variation de la vitesse de perméation en fonction du pH est donné sur la figure 2 : celle-ci diminue au fur et à mesure de la neutralisation du milieu. On constate ainsi une analogie certaine entre les résultats représentés sur les figures 1 et 2.

En notant les variations du pH et du potentiel cathodique par rapport à une électrode de référence, nous avons pu observer que les nouvelles valeurs stationnaires de perméation étaient obtenues 30 mn environ après le début du changement de pH. Par contre, moins de 1 mn après le début de la modification du pH, on peut déjà noter une modification de la vitesse de perméation de l'hydrogène. Nous étudierons ultérieurement plus en détail l'évolution du potentiel cathodique et de la perméabilité à l'hydrogène entre pH 1 et 4 où une modification des conditions d'adsorption

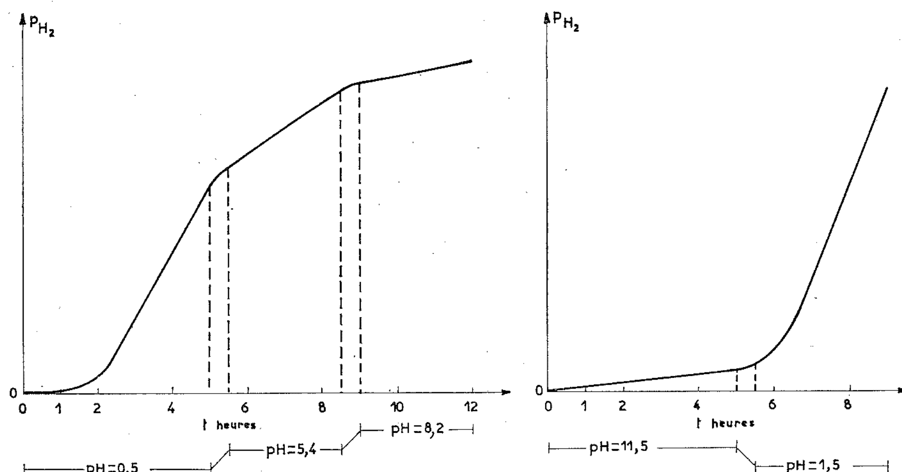


Fig. 3. — Évolution des courbes de désorption en fonction du pH; *id* = 35 mA/cm².

semble intervenir, ce qui se traduit par des valeurs beaucoup plus faibles de la vitesse de perméation.

La figure 3 donne un exemple de la modification de la courbe de désorption obtenue en neutralisant par étapes la solution électrolytique. Dans ces conditions, on a pu déterminer la concentration superficielle en hydrogène $C_0 \sim 1{,}6$ cm³/100 g à pH 0,5, ainsi que le coefficient de diffusion $D \sim 10^{-6}$ cm²/s.

On peut également effectuer un chargement cathodique à partir d'une solution basique, en acidifiant le milieu par étapes successives (*fig.* 3). L'électrolyse débutant à pH 11,5, nous observons que la quantité d'hydrogène qui diffuse est très faible par rapport à celle obtenue lors d'un chargement en milieu acide, *pour une même densité de courant.* L'augmentation est très rapidement linéaire en fonction du temps d'électrolyse. Dans ces conditions, la vitesse de perméation est très faible et égale à $0{,}2.10^{-7}$ cm³/cm²/s.

Par ailleurs, il semble que la perméabilité du métal à l'hydrogène dépend davantage de la densité de courant en milieu basique qu'en milieu acide. Compte tenu de la forme quasi linéaire de la courbe de désorption, il ne nous est guère possible de déterminer avec précision un coefficient de diffusion par la méthode habituelle. Cependant l'établissement du régime permanent étant plus rapide, il semble que le coefficient de diffusion soit plus élevé.

En acidifiant la solution (pH 1,5), et en considérant le chargement basique comme un préchargement compte tenu de la très faible valeur de la vitesse de perméation, on peut déterminer un coefficient de diffusion $D = 11,7.10^{-7}$ cm²/s, ce qui est très voisin de la valeur obtenue après le chargement débutant en milieu acide. Cependant dans ces conditions la vitesse de perméation à pH 1,5 est plus élevée, $P = 8,3.10^{-7}$ cm³/cm²/s, que celle obtenue par chargement directement à pH 0,5, soit $P = 5,7.10^{-7}$ cm³/cm²/s : ceci doit provenir d'une concentration superficielle plus élevée, correspondant à la superposition de modes de décharge de l'hydrogène différents, d'abord en milieu basique, puis en milieu acide.

L'ensemble de ces résultats confirme l'hypothèse de deux modes différents de pénétration de l'hydrogène suivant le pH de la solution électrolytique, puisque, pour une même densité de courant, donc un même nombre de particules d'hydrogène se déchargeant sur la cathode, la pénétration dans le métal est différente. Deux causes peuvent expliquer ce phénomène : une modification de la concentration superficielle C_0, ou une variation du coefficient de diffusion D.

L'apparition d'une telle différence de comportement entre ces deux modes de chargement confirme les hypothèses émises précédemment [1]. En effet, dans le cas du chargement en milieu acide, il y aurait absorption directe du proton depuis la phase aqueuse jusqu'au sein du métal alors qu'en milieu basique, la source d'hydrogène étant la molécule d'eau, elle nécessite l'apparition d'une phase « hydrogène absorbé » avant sa pénétration dans le métal. Lorsque la concentration en protons de la solution diminue, corrélativement l'absorption de protons directement par le métal diminue. A partir de pH 8 environ, la molécule d'eau étant la source d'hydrogène, elle reste à une concentration constante : l'absorption de l'hydrogène devient indépendante du pH, et ne dépend plus que de l'intensité et de la durée d'électrolyse.

Le changement de la forme des courbes de désorption laisse envisager un changement dans le mode de diffusion de l'hydrogène qui, pour les protons absorbés en milieu acide serait essentiellement un mode de diffusion interstitielle, alors que la diffusion de l'hydrogène provenant d'un milieu basique serait limitée à des chemins préférentiels, imperfections du réseau, courts-circuits de diffusion, etc. ce qui serait en relation avec l'augmentation observée du coefficient de diffusion. Par ailleurs, le fait que pour les

membranes chargées en milieu basique, la période d'incubation avant la désorption soit beaucoup plus courte qu'en milieu acide, correspond à une diminution de l'énergie d'activation de la diffusion, ce qui est bien le cas lorsque celle-ci s'effectue par l'intermédiaire des imperfections du réseau.

(*) Séance du 21 février 1972.

(1) J. Galland, P. Azou et P. Bastien, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 571.

(2) H. Veysseyre, P. Azou et P. Bastien, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 281.

Centre de Recherches de l'École Centrale,
Grande Voie des Vignes,
92-Châtenay-Malabry,
Hauts-de-Seine.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur la précipitation intergranulaire des sulfures dans des alliages fer-soufre de haute pureté au cours d'un revenu isotherme.* Note (*) de MM. **Thadée Wyjadlowski**, **Jean-Yves Boos** et **Claude Goux**, présentée par M. Georges Chaudron.

La précipitation des sulfures de fer a été étudiée, par microscopie optique et par microscopie électronique à balayage, dans des alliages fer-soufre de haute pureté, dont la teneur en soufre ne dépasse pas la limite de solubilité dans le domaine austénitique. Ces alliages ont été trempés à partir de 1350°C puis revenus à 700°C. La précipitation est exclusivement intergranulaire et s'effectue en deux étapes successives. La première correspondrait à une pré-précipitation et la seconde à une croissance des précipités. Ces étapes, d'autant plus courtes que la teneur de l'alliage en soufre est plus élevée, conduisent à un état d'équilibre. Le diamètre final des précipités est voisin de 2 μm, quelle que soit la teneur en soufre de l'alliage.

Les phénomènes de précipitation dans les aciers ont une importance pratique considérable, mais leur étude se heurte à plusieurs difficultés, dont la première est sans doute le nombre d'éléments chimiques qui, d'habitude, y prennent part. Aussi nous a-t-il paru intéressant d'étudier la cinétique de précipitation des sulfures dans des alliages fer-soufre de haute pureté. Ceux-ci ont été préparés par une technique de fusion sous atmosphère contrôlée, en nacelle métallique refroidie horizontale [1]. Leurs teneurs en principales impuretés sont indiquées, à titre d'exemple, dans le tableau suivant :

C.............	5.10^{-4} %	N.............	5.10^{-4} %
O.............	1.10^{-4} %	Si.............	$<50.10^{-4}$ %
H.............	$0{,}5.10^{-4}$ %		

Les teneurs en éléments métalliques sont presque toutes inférieures à 1.10^{-4} %; un très petit nombre d'entre elles sont de l'ordre de 1 à 2.10^{-4} % (Cu, Ni, Ga).

La solubilité du soufre est de 500.10^{-4} % dans le fer γ à 1350°C [2] et de 25.10^{-4} % dans le fer α à 700°C [3].

Nous avons préparé trois alliages de teneurs en soufre respectivement égales à 150.10^{-4}, 300.10^{-4} et 450.10^{-4} %, et nous leur avons fait subir le traitement suivant :

— maintien de 3 h à 1350°C, sous un mélange d'argon et de 20 % d'hydrogène, destiné à une mise en solution totale du soufre;

— trempe à l'eau qui laisse le soufre en solution, comme on l'a vérifié;

— revenu à 700°C sous atmosphère d'argon-hydrogène, effectué pendant des durées variables et interrompu par trempe à l'eau.

Les précipités de sulfure de fer formés lors du revenu ont d'abord été observés par micrographie optique. Nous utilisons pour cela un réactif qui est sensible à la ségrégation du soufre et dont la composition est la suivante :

Acide oxalique................................	2,5 g
Eau oxygénée à 110 volumes.....................	5 cm³
» distillée....................................	300 cm³

L'attaque a lieu à la température ambiante et dure une dizaine de secondes. Elle révèle que la précipitation des sulfures est exclusivement

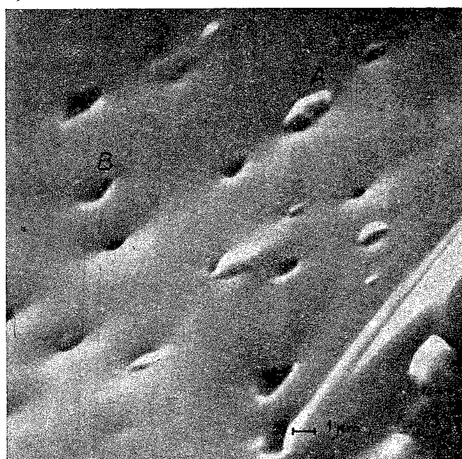


Fig. 1

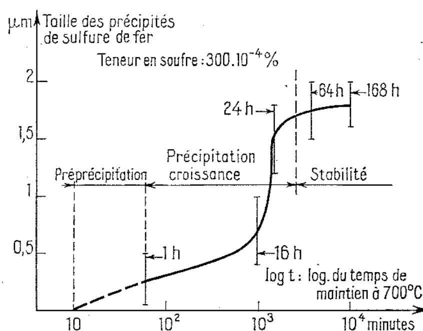


Fig. 2

Fig. 1. — Surface intergranulaire de rupture observée au microscope électronique à balayage : on distingue des précipités de sulfure de fer (A), et des empreintes de précipités déchaussés (B).

Fig. 2. — Variation de la taille des précipités en fonction du temps de revenu.

intergranulaire. Ce résultat qualitatif est le seul qu'ait donné l'observation au microscope optique dont le pouvoir de résolution est, en fait, insuffisant.

Nous avons donc cherché à utiliser un autre moyen d'observation, susceptible de nous fournir des indications plus quantitatives. Pour cela, nous avons mis à profit le fait que la rupture des alliages fer-soufre à la température ambiante est toujours fragile. Elle a lieu sans déformation plastique, généralement par décohésion intergranulaire, et quelquefois par clivage. L'observation des surfaces de rupture étant particulièrement

aisée au microscope électronique à balayage qui possède une grande profondeur de champ, c'est le moyen d'investigation que nous avons choisi. Il nous a permis de faire les constatations qui suivent :

— A l'état trempé, les alliages présentent des surfaces de cassure absolument lisses, qu'elles soient intergranulaires ou par clivages; il n'y a pas de précipités.

— A partir d'une dizaine de minutes de revenu à 700°C, ces surfaces perdent leur aspect lisse. Elles apparaissent d'abord parsemées de fins

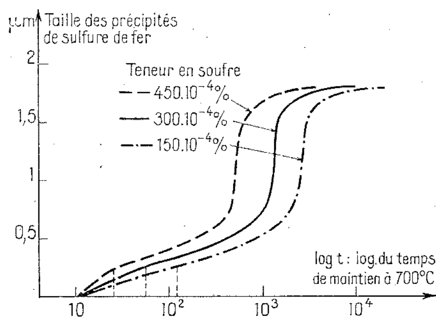


Fig. 3

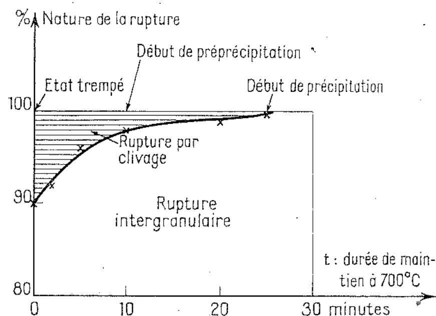


Fig. 4

Fig. 3. — Cinétique de précipitation en fonction de la teneur en soufre.

Fig. 4. — Mode de la rupture fragile.

précipités qui semblent cohérents, puisqu'ils ne sont pas séparés de la matrice par un contour net, mais au contraire par une limite assez floue; nous pensons qu'il s'agit là d'un stade de pré-précipitation.

— A partir de 15 mn à 1 h de maintien, suivant la teneur de l'alliage en soufre, apparaissent des précipités aux contours nets, qui croissent en nombre et en taille; c'est le stade de croissance des précipités (*fig.* 1).

— Au bout d'une dizaine à une trentaine d'heures, les précipités n'augmentent plus ni en nombre ni en taille : ils ont atteint un état d'équilibre stable.

Ces résultats sont résumés sur la figure 2, qui représente la variation de la taille des précipités intergranulaires en fonction du temps de revenu à 700°C.

La comparaison d'alliages ayant des teneurs différentes en soufre (*fig.* 3) montre que :

— Les deux stades de pré-précipitation et de croissance sont d'autant plus courts que la teneur en soufre est plus élevée.

— Le diamètre final des précipités est toujours de l'ordre de 2 μm : seule varie leur densité.

L'examen du mode selon lequel a lieu la rupture fragile montre que le rapport

$$\frac{\text{aire des surfaces de rupture par clivages}}{\text{aire des surfaces de rupture intergranulaires}}$$

vaut (*fig.* 4) :

— environ 10 % à l'état trempé, c'est-à-dire en l'absence de toute précipitation;

— quelques pour-cent au cours du stade de pré-précipitation;

— zéro dès le début de la précipitation proprement dite.

Ce dernier fait ne permet d'observer, par examen d'une surface de rupture, que des précipités intergranulaires. L'examen, au microscope à balayage, de quelques sections polies et attaquées d'échantillons a cependant confirmé qu'il ne s'en forme pas d'autres à l'intérieur des grains.

Ces résultats montrent que dans un alliage fer-soufre de haute pureté, trempé à partir d'un domaine monophasé austénitique puis revenu, la précipitation des sulfures est exclusivement intergranulaire. Elle s'effectue en deux étapes, dont la première semble être une pré-précipitation, et dont la seconde est caractérisée par une croissance des précipités. Ces étapes sont d'autant plus rapides que la teneur de l'alliage en soufre est plus élevée. Elles conduisent à des sulfures dont le diamètre final est toujours de l'ordre de 2 μm, et dont seule varie la densité. La rupture de ces alliages, toujours fragile à température ambiante, est exclusivement intergranulaire dès le début de la précipitation.

(*) Séance du 31 janvier 1972.

(1) T. Wyjadlowski, J.-Y. Boos et C. Goux (à paraître).
(2) E. T. Turkdogan, S. Ignatowicz et J. Pearson, *J. Iron Steel Inst.*, 180, 1955, p. 349.
(3) N. G. Ainslie et A. U. Seybolt, *J. Iron Steel Inst.*, 194, 1960, p. 341.

Département de Métallurgie,
École Nationale Supérieure
des Mines de Saint-Étienne,
158 bis, cours Fauriel,
42-Saint-Étienne, Loire.

MÉTALLURGIE. — *Rôle de l'évaporation, de la diffusion superficielle et de l'oxydation dans le phénomène d'électromigration de joints de grains de type quelconque dans les bicristaux d'aluminium* (99,995 %). Note (*) de MM. **Gérard Lormand** et **Jean-Claude Pieri**, présentée par M. Georges Chaudron.

Lorsqu'un bicristal d'aluminium est traversé par un courant électrique continu de forte densité, on assiste à un phénomène d'électromigration du joints de grains. Nous donnons ici une analyse quantitative des pressions s'exerçant sur le joint et de leur influence sur son déplacement au cours du temps.

La mesure par microscopie optique du déplacement de joints de grains de type quelconque dans des bicristaux d'aluminium (99,995 %) traversés par un courant électrique continu de forte densité pour quelques températures de la gamme (380-605°C) [1] confirme l'existence d'un phénomène d'électromigration propre au joint de grains. Dans le référentiel lié au réseau, le déplacement du joint, en direction de l'anode, initialement proportionnel au temps, tend vers une limite lorsque celui-ci augmente. Cette limite croît avec la température jusqu'à 490°C puis décroît pour les températures supérieures [1]. Nous nous proposons d'interpréter ce comportement en analysant les différentes forces exercées sur le joint.

Évaluation de la force motrice appliquée au joint de grains. — Les pressions exercées par un courant électrique sur un joint peuvent être évaluées à l'aide du modèle électronique proposé par Seeger et Schottky [2]. D'après ces auteurs, l'énergie intergranulaire γ est essentiellement due aux électrons et le joint peut être assimilé à une barrière de potentiel de largeur égale à la largeur du joint et de hauteur déterminée par l'énergie intergranulaire et les propriétés électroniques du métal considéré. A partir de ces hypothèses, on montre [3] qu'un joint de grains traversé par un courant électrique est soumis à deux pressions :

— la première P_{ch}, due au champ électrique, est dirigée vers l'anode. En convenant de prendre positives les pressions dirigées vers l'anode, P_{ch} s'exprime par la relation

$$P_{ch} = K_1 \gamma \rho j,$$

avec $K_1 = 0{,}322$ M. K. S. A. pour l'aluminium; ρ, résistivité; j, densité de courant;

— la seconde P_{el}, due à la diffusion des électrons par le joint, est dirigée vers la cathode. Le dépouillement des résultats des calculs de P_{el} à l'ordi-

nateur, pour différentes valeurs de γ et $2b$ la largeur du joint nous permet de proposer la relation empirique :

$$P_{el} = - K_2 j \gamma^n b^m,$$

avec $K_2 = 3,68.10^{-24}$ M. K. S. A. pour l'aluminium; m et n, exposants sans dimension tels que $n = 2,10$ et $m = - 1,68$.

Pour un joint de largeur égale à deux diamètres atomiques et d'énergie intergranulaire 0,4 $J.m^{-2}$, le tableau donne la pression résultante $P = P_{ch} + P_{el}$ à diverses températures. Ces pressions, toutes positives, permettent de prévoir un déplacement du joint en direction de l'anode (+),

TABLEAU

Température (°C)	Pression exercée sur le joint (Pa)	Vitesse mesurée de déplacement du joint à l'origine (m/s)
380	+0,194	0
440	0,261	47.10^{-11}
460	0,287	280 »
490	0,338	280 »
530	0,413	93 »
605	0,605	

ce qui est en parfait accord avec nos observations ([1]). Dans l'aluminium, l'effet du champ électrique est donc prédominant sur celui de la diffusion des électrons.

Le calcul de la vitesse du joint sous l'action de la pression P nécessite le choix d'un modèle atomique de joint de grains. Quel que soit le modèle retenu, la vitesse calculée apparaît comme indépendante du temps et uniformément croissante avec la température contrairement à nos observations. Pour interpréter ce comportement du joint nous avons étudié l'influence de la formation du sillon d'attaque thermique sur son mouvement.

Freinage d'un joint de grains par son sillon d'attaque thermique. — La principale cause de freinage du mouvement d'un joint émergeant sur une surface initialement polie, est la formation du sillon d'attaque thermique dans laquelle les phénomènes d'évaporation, de diffusion superficielle et d'oxydation peuvent intervenir.

Mullins [([4]), ([5])] a étudié séparément les rôles des deux premiers processus dans la cinétique de formation du sillon d'attaque thermique. Pour évaluer la distance parcourue par un joint en fonction du temps, nous avons

considéré l'action simultanée de ces deux processus et introduit un terme qui tient compte de la courbure du joint dans l'expression de la différence de potentiel chimique de part et d'autre de celui-ci. Le résultat de ce calcul s'exprime sous la forme de la transformée de Laplace $\bar{s}$ de la distance s parcourue par le joint au temps t. Le calcul de l'original de $\bar{s}$ n'a pas été mené à bien, seuls ont été établis les équivalents de cette fonction pour t voisin de zéro et t tendant vers l'infini.

En début d'expérience, s est équivalent à $s_1 = m \mathrm{P} t$ où m est la mobilité du joint. Cette expression rend compte de la linéarité initiale du déplacement avec le temps et de l'augmentation de la vitesse avec la température par l'intermédiaire de la mobilité m. En utilisant les vitesses initiales mesurées pour 440 et 460°C et les pressions calculées pour ces températures, nous avons déterminé une énergie d'activation de 87 kcal-at-g^{-1} en bon accord avec celle de 84 kcal.at-g^{-1} obtenue [6] pour des échantillons d'aluminium de pureté comparable à celui que nous avons utilisé.

Lorsque t tend vers l'infini, s a le même comportement que les fonctions :

$$s_2 = \alpha m \mathrm{P} e t^{\frac{3}{4}}$$

lorsque seule la diffusion superficielle intervient, avec α un coefficient lié aux propriétés du métal considéré et e l'épaisseur de l'échantillon

$$s_3 = m \mathrm{P} t$$

lorsque interviennent simultanément l'évaporation et la diffusion superficielle. On remarque que si le processus de diffusion superficielle entraîne un ralentissement du joint, celui d'évaporation supprime ce ralentissement.

Ces deux expressions asymptotiques ne prévoient pas une loi de déplacement en fonction du temps et de la température analogue à celle observée. Le freinage du joint ne peut donc pas être attribué à la formation du sillon d'attaque thermique pas plus par diffusion superficielle, que par évaporation. Une analyse des courbes [1] donnant le déplacement du joint en fonction du temps montre qu'elles sont du type exponentiel et qu'il faut, par conséquent, rechercher un processus de freinage dont la cinétique soit de ce type. L'oxydation de l'aluminium étant un tel processus, il est vraisemblable qu'un accroissement préférentiel de l'épaisseur de la couche d'oxyde au niveau du sillon d'attaque thermique, au cours des essais, entraîne un blocage mécanique du joint. Par ailleurs, l'oxydation est susceptible de rendre compte de la diminution d'amplitude des déplacements lorsque la température augmente. En effet, l'intervalle de température où le freinage du joint est très important coïncide avec celui où l'épaisseur de la couche d'oxyde augmente rapidement avec la tempé-

rature (7). Il semble donc raisonnable d'attribuer le blocage des joints à l'effet de l'oxydation de l'aluminium.

(*) Séance du 21 février 1972.

(1) J. C. PIERI, J. BAGNOL et E. BERGER, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 946.
(2) G. LORMAND, *Thèse d'État*, Lyon, 1970.
(3) A. SEEGER et G. SCHOTTKY, *Acta Met.*, 7, 1959, p. 495.
(4) W. W. MULLINS, *J. Appl. Phys.*, 28, 1957, p. 333.
(5) W. W. MULLINS, *J. Appl. Phys.*, 6, 1958, p. 414.
(6) K. T. AUST et J. W. RUTTER, *Recovery and recrystallisation of metals*, L. Himmel Interscience Publishers, 1963, p. 144.
(7) J. BÉNARD, *Oxydation des métaux*, II, Gauthier-Villars, Paris, 1964, p. 364.

G. L. :
Laboratoire d'Étude des Matériaux,
Département de Mécanique,
Institut National des Sciences appliquées,
20 *avenue Albert-Einstein,*
69-*Villeurbanne, Rhône;*
J.-Cl. P. :
Laboratoire de Physique
des Métaux,
Université des Sciences et Techniques
du Languedoc,
place Eugène-Bataillon,
34-*Montpellier, Hérault.*

CHIMIE THÉORIQUE. — *Sur une propriété des orbitales de Slater.*

Note (*) de M. **Bernard Tsapline**, présentée par M. Louis de Broglie.

On propose une analyse, à l'aide de valeurs moyennes de l'espace des impulsions, des approximations gaussiennes des orbitales de Slater.

1. Introduction. — Une étude récente de l'auteur ([1]) a montré que, dans la plupart des cas d'intérêt pratique, une estimation de quelques valeurs moyennes de l'espace conjugué s'avère être un critère simple de la représentabilité, dans le voisinage du noyau, des fonctions d'onde atomiques développées sur une base de gaussiennes.

Dans cette Note nous établissons, dans le second paragraphe, quelques propriétés générales des valeurs moyennes associées aux orbitales de Slater, puis, dans la dernière partie, nous les appliquons aux approximations gaussiennes de ces mêmes orbitales. Nous pensons que ce procédé pourra permettre d'orienter le choix, pour un problème donné, des meilleures approximations.

Les notations utilisées ici sont identiques à celles d'une Note précédente ([2]).

2. Orbitales exponentielles et valeurs moyennes. — Au terme « *orbitale de Slater* », il semble préférable de substituer le vocable plus général « *orbitale exponentielle* » et de suivre ainsi nombre d'auteurs qui réservent spécifiquement ce terme aux orbitales exponentielles [éq. (1)] dont les facteurs d'écran suivent les règles empiriques proposées par Slater ([3]).

Classiquement on définit les orbitales exponentielles par l'expression

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = \left[\frac{(2\alpha)^{2n+1}}{(2n)!}\right]^{\frac{1}{2}} r^{n-1} e^{-\alpha r} S_l^m(\theta, \varphi); \tag{1}$$

et les valeurs moyennes de l'espace de configuration $\langle r^s \rangle$ s'obtiennent sans difficultés,

$$\langle r^s \rangle = \frac{(2n+s)!}{\alpha^s 2^s (2n)!},$$

où $s \geqq -2n$.

Il est plus aisé de calculer les valeurs moyennes de l'espace des moments $\langle p^s \rangle$ à partir de la fonction conjuguée $\chi(p, \theta_p, \varphi_p)$, laquelle s'écrit en suivant Durcanson ([4]) :

$$\chi(p, \theta_p, \varphi_p) = (-i)^l [\text{id.}]^{\frac{1}{2}} \sqrt{\frac{2}{\pi}} S_l^m(\theta_p, \varphi_p) \int_0^\infty r^{n+1} e^{-\alpha r} f_l(pr)\, dr, \tag{2}$$

$f_l(pr)$ dénotant la fonction de Bessel sphérique d'ordre l. Quelques tables des transformées de Fourier des premières orbitales ont été publiées à maintes reprises [Duncanson [4], Tsapline [5], Epstein [6], etc.], et de façon générale, l'intégrale qui apparaît dans (2) peut se calculer soit en utilisant les propriétés de récurrence des fonctions de Bessel sphériques [7], soit en adaptant la méthode algébrique appliquée précédemment pour calculer la transformée de Fourier des orbitales gaussiennes [2], soit enfin en combinant les propriétés de la transformation d'Euler et des séries hypergéométriques [8]. On obtient

$$(3)\quad \chi(p, \theta_p, \varphi_p) = (-i)^l\,[\mathrm{id.}]^{\frac{1}{2}} \sqrt{\frac{2}{\pi}}\, S_l^m(\theta_p, \varphi_p)\, \frac{(2p)^l\,(n-l)\,!}{(p^2+\alpha^2)^{n+1}} \times \alpha^{n-l}\,(n+l+1)\,! \sum_{\sigma=0}^{\left[\frac{n-l}{2}\right]} (-)^\sigma \left(\frac{p}{\alpha}\right)^{2\sigma} \frac{(l+\sigma)\,!}{(2l+2\sigma+1)\,!\,(n-l-2\sigma)\,!\,\sigma\,!}.$$

Cette expression supplante par sa simplicité d'autres solutions de l'équation (2) exprimées, soit à l'aide de polynômes de Legendre [9] ou d'intégrales secondaires [10], soit encore en termes de séries hypergéométriques confluentes de seconde espèce [11].

Notre précédente et fructueuse étude des gaussiennes et les propriétés générales de la transformée de Fourier suggèrent de considérer plus particulièrement les fonctions $\chi(p, \theta_p, \varphi_p)$ ne présentant qu'un seul ventre, c'est-à-dire de se limiter aux fonctions conjuguées des orbitales exponentielles soumises à la condition $n = l + 1$. Dans ce cas l'équation (3) s'écrit

$$\chi(p, \theta_p, \varphi_p) = (-i)^l \sqrt{\frac{2}{\pi}}\, S_l^m(\theta_p, \varphi_p)\, \frac{p^l\,\alpha^{l+\frac{5}{2}}}{(p^2+\alpha^2)^{l+2}}\, 2^{2l+\frac{3}{2}} \sqrt{(2l+2)\,!},$$

laquelle nous avons exprimée, pour la commodité de l'écriture, en fonction de l seulement. En utilisant cette dernière équation, le calcul des $\langle p^s \rangle$ conduit, pour s respectivement pair et impair à

$$(4\,a)\qquad \langle p^{2a} \rangle = \alpha^{2a}\, \frac{2^{2l+1}\, n\,(2l+2a+1)\,!!\,(2l-2a+3)\,!!}{(2l+1)\,!\,(2l+3)\,!},$$

$$(4\,b)\qquad \langle p^{2a+1} \rangle = \alpha^{2a+1}\, \frac{2^{4n}\, n\,(l+a+1)\,!\,(l-a+1)\,!}{\pi\,(2l+1)\,!\,(2l+3)\,!},$$

avec $-2n < s < 2n + 2$.

Les valeurs moyennes $\langle r^s \rangle$ et $\langle p^s \rangle$ sont respectivement homogènes de degré $-s$ et $+s$, et l'analyse que nous avons faite dans le cadre restreint des systèmes mono et biélectroniques de quelques conséquences qui en découlent, s'applique intégralement ici [12]. Une autre illustration de cette propriété a été proposée par Cusachs [13].

3. Approximations gaussiennes des orbitales exponentielles. — Les approximations gaussiennes Ψ_G des orbitales exponentielles sont obtenues soit par la méthode des variations, soit par la méthode des moindres carrés ([14]); les déficiences inhérentes à chaque méthode ont été plusieurs fois soulignées et récemment Tsapline les a exemplifiées pour quelques fonctions d'onde de l'atome d'hydrogène [([1]), ([15])]. Toutefois ces approximations sont construites uniformément, quels que soient n et l, pour une valeur du facteur d'écran α égale à l'unité, une homothétie permettant ensuite une adaptation à tout α [([14]), ([16])]. Dans ce cas, un examen des équations (4) nous permet de conclure que nous avons

$$\langle p^s \rangle = \langle p^{2-s} \rangle. \tag{5}$$

Il s'ensuit qu'une estimation de quelques $\langle p^s \rangle$, et il le faut souligner, cette estimation dans le cas des gaussiennes est naïve ([1]), permet donc de tester simultanément le comportement à courte et grande distances des Ψ_G, ce qui peut être décisif pour le choix des orbitales d des métaux de transition par exemple. Par ailleurs, la relation (5) a aussi une application évidente dans l'élaboration des approximations Ψ_G soumises à une contrainte. Cette relation suggère de substituer par exemple à la fonctionnelle F utilisée en méthode des moindres carrés,

$$\mathrm{F} = \int |\Psi - \Psi_G|^2 \, d\tau + \lambda \left[1 - \int \Psi_G^* \Psi_G \, d\tau \right] + \mu \left[\frac{\langle \Psi_G \, r^s \, \Psi_G \rangle}{\langle \Psi_G \Psi_G \rangle} - \langle \Psi \, r^s \, \Psi \rangle \right],$$

une équation de type

$$\mathrm{G} = \int |\Psi - \Psi_G|^2 \, d\tau + \lambda \left[1 - \int \Psi_G^* \Psi_G \, d\tau \right] + \mu \left[\frac{\langle \Psi_G \, p^s \, \Psi_G \rangle}{\langle \Psi_G \Psi_G \rangle} + \frac{\langle \Psi_G \, p^{2-s} \, \Psi_G \rangle}{\langle \Psi_G \Psi_G \rangle} - 2 \langle \Psi \, p^s \, \Psi \rangle \right],$$

laquelle comporte une contrainte supplémentaire mais ne conduit pas à des équations différentielles plus compliquées. On note, en outre, que pour $s = 0$ et $s = 1$ G est identique à F et de ce fait la méthode que nous proposons peut être testée avec les programmes actuellement utilisés pour minimiser la fonctionnelle F.

4. Conclusion. — Nous avons montré d'abord qu'il existe une relation de symétrie entre les valeurs moyennes de l'espace conjugué associées aux orbitales exponentielles dont les nombres pseudo-quantiques n et l sont liés par la relation $n = l + 1$; et qu'ensuite cette relation se présente par sa simplicité, comme un critère de la représentation spatiale globale des approximations gaussiennes Ψ_G de ces dites orbitales. Enfin, nous avons esquissé son utilisation dans l'élaboration des approximations elles-mêmes;

nous pensons que cette inclusion pourra permettre d'obtenir des approximations Ψ_G avec tout degré de précision désiré, tant près du noyau qu'à une certaine distance de celui-ci.

(*) Séance du 21 février 1972.

(1) B. Tsapline, *Chem. Phys. Lett.*, 11, 1971, p. 75.
(2) B. Tsapline, M. Roux et M. Cornille, *Comptes rendus*, 270, série B, 1970, p. 865.
(3) J. C. Slater, *Phys. Rev.*, 36, 1930, p. 57.
(4) W. E. Duncanson et C. A. Coulson, *Proc. Phys. Soc.*, 40, 1948, p. 175.
(5) B. Tsapline, *Cah. Phys.*, 194, 1966, p. 1.
(6) I. Epstein, *Chem. Phys. Lett.*, 9, 1971, p. 9.
(7) M. Geller, *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, p. 84.
(8) R. T. Brown, *Phys. Rev.*, A, 1, 1970, p. 1342.
(9) W. H. Henneker et P. E. Cade, *Chem. Phys. Lett.*, 2, 1968, p. 575.
(10) R. Benesch et V. H. Smith Jr, *Int. J. Quantum Chem.*, 4, 1971, p. 131.
(11) R. F. Stewart, *J. Chem. Phys.*, 51, 1969, p. 4569.
(12) B. Tsapline, *Chem. Phys. Lett.*, 6, 1970, p. 596.
(13) L. C. Cusachs et H. S. Aldrich, *Chem. Phys. Lett.*, 12, 1971, p. 197.
(14) S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.*, 42, 1965, p. 1293.
(15) B. Tsapline, *Comptes rendus*, 272, série B, 1971, p. 1164.
(16) K. O. Ohata, H. Taketa et S. Huzinaga, *J. Phys. Soc. Japan*, 21, 1966, p. 2306.

Institut für Physikal. Chemie
und Elektrochemie,
Abt. Theoret. Chemie,
75, Karlsruhe Kaiserstrasse 12,
République Fédérale Allemande.

CHIMIE STRUCTURALE. — *Détermination des structures à* — 150°C *des diméthyl*-2.5 *et* 2.3 *phénols*. Note (*) de M. **Henry Brusset**, Mme **Hélène Gillier-Pandraud** et M. **Alain Neuman**, présentée par M. Henri Normant.

Les structures des diméthyl-2.5 et 2.3 phénols ont été déterminées à —150°C. La bonne précision qui a été obtenue a permis la localisation des atomes d'hydrogène et la mise en évidence de déformations du cycle benzénique.

Les structures des diméthyl-2.5 et 2.3 phénols ont déjà fait l'objet de publications antérieures car elles ont été déterminées à température ambiante [(1), (2), (3)]. Nous avons procédé à un nouvel enregistrement des diagrammes sur un goniomètre de Weissenberg équipé d'un dispositif Renaud-Fourme (4), ce qui a permis d'abaisser la température de l'échantillon à — 150°C. Le point de fusion de ces deux composés étant relativement bas (70°C), l'agitation thermique, importante à 25°C, avait perturbé la détermination de ces deux structures à température ambiante. En particulier, il n'avait pas été possible de localiser les atomes d'hydrogène.

Les groupes spatiaux précédemment trouvés, $P\,2_1 2_1 2_1$ pour le diméthyl-2.3 phénol et $P\,2_1$ pour le diméthyl-2.5 phénol, ont été confirmés. Les résultats obtenus à partir des données enregistrées à basse température sont présentés dans les tableaux suivants. Ils correspondent à un facteur de reliabilité de 0,09 et de 0,06 respectivement pour les deux composés envisagés. Le tableau I donne pour — 150°C les coordonnées du diméthyl-2.3 phénol ainsi que les coefficients d'agitation thermique isotrope de ces atomes. Parallèlement, le tableau II présente les coordonnées et les coefficients d'agitation thermique isotrope pour le diméthyl-2.5 phénol. Au-dessous de chaque grandeur figure son écart-type. Les coefficients d'agitation thermique anisotrope ne sont pas fournis.

Tous les atomes d'hydrogène ont été localisés, notamment ceux des groupements hydroxyle engagés dans une liaison hydrogène.

La figure 1 représente la structure du diméthyl-2.5 phénol vue suivant l'axe $\vec{a}$. La liaison $O-H_1$ est de 0,97 Å ($\sigma = 0{,}16$ Å). L'atome H_1 se situe en position *trans* par rapport au groupe méthyle substitué en ortho du groupe hydroxyle. Cette liaison fait un angle de 15° avec le plan de la molécule; l'angle (C_1-O-H_1) est de 116° ($\sigma = 8°$); la direction de la liaison $O-H_1$ s'écarte de 28° de la direction $O_I \ldots O_{II}$. On peut en déduire que l'hybridation de l'oxygène se rapproche d'une hybridation sp^2. Ceci ne s'obtient que parce que H_1 est relativement éloigné de la direction $O_I \ldots O_{II}$. De même, la figure 2 représente la

TABLEAU I

Diméthyl-2.3 *phénol*

	x	y	z	B (Å²)
C_1	—0,035	0,419	0,4234	0,3
	0,002	0,001	0,0003	0,3
C_2	0,149	0,264	0,4004	0,1
	0,002	0,001	0,0003	0,3
C_3	0,209	0,282	0,3435	0,6
	0,002	0,001	0,0003	0,4
C_4	0,075	0,449	0,3120	0,1
	0,002	0,001	0,0003	0,3
C_5	—0,114	0,602	0,3363	0,6
	0,220	0,001	0,0003	0,3
C_6	—0,173	0,586	0,3928	0,2
	0,002	0,001	0,0003	0,3
C_7	0,291	0,081	0,4355	0,6
	0,002	0,001	0,0003	0,3
C_8	0,415	0,120	0,3176	0,7
	0,002	0,001	0,0003	0,3
O	—0,083	0,405	0,4808	0,0
	0,001	0,001	0,0002	0,2
H_1	—0,20	0,46	0,495	–
	0,03	0,02	0,004	–
H_2	0,44	0,08	0,449	–
	0,03	0,02	0,004	–
H_3	0,25	0,09	0,473	–
	0,03	0,02	0,004	–
H_4	0,23	—0,09	0,416	–
	0,03	0,02	0,004	–
H_5	0,59	0,13	0,330	–
	0,03	0,02	0,004	–
H_6	0,45	0,16	0,280	–
	0,03	0,02	0,004	–
H_7	0,34	—0,04	0,318	–
	0,03	0,02	0,004	–
H_8	0,12	0,47	0,267	–
	0,03	0,02	0,004	–
H_9	—0,25	0,74	0,303	–
	0,03	0,02	0,004	–
H_{10}	—0,29	0,69	0,411	–
	0,03	0,02	0,004	–

TABLEAU II

Diméthyl-2.5 *phénol*

	x	y	z	B (Å²)
C_1	0,4653	0,0886	0,1533	0,5
	0,0005	0,0010	0,0002	0,2
C_2	0,2933	—0,0166	0,1969	0,5
	0,0005	0,0011	0,0003	0,2
C_3	0,3061	0,0787	0,3060	0,8
	0,0006	0,0010	0,0003	0,2
C_4	0,4804	0,2677	0,3673	0,8
	0,0006	0,0010	0,0003	0,2
C_5	0,6523	0,3723	0,3225	0,4
	0,0006	0,0010	0,0003	0,2
C_6	0,6424	0,2755	0,2142	0,4
	0,0006	0,0010	0,0003	0,1
C_7	0,1038	—0,2221	0,1308	0,8
	0,0006	0,0010	0,0003	0,2
C_8	0,8393	0,5800	0,3876	0,8
	0,0006	0,0010	0,0003	0,2
O	0,4550	0,0000	0,0445	0,0
	0,0004	0,0000	0,0002	0,1
H_1	0,542	0,11	0,006	–
	0,016	0,02	0,007	–
H_2	0,036	—0,22	0,043	–
	0,015	0,02	0,006	–
H_3	0,165	—0,40	0,157	–
	0,016	0,02	0,007	–
H_4	—0,014	—0,21	0,151	–
	0,015	0,02	0,007	–
H_5	0,171	0,01	0,336	–
	0,015	0,02	0,007	–
H_6	0,477	0,35	0,423	–
	0,015	0,02	0,007	–
H_7	0,869	0,58	0,477	–
	0,014	0,02	0,007	–
H_8	0,800	0,75	0,365	–
	0,015	0,02	0,007	–
H_9	1,018	0,54	0,377	–
	0,015	0,02	0,006	–
H_{10}	0,777	0,35	0,187	–
	0,015	0,02	0,007	–

structure du diméthyl-2.3 phénol vue suivant l'axe $\vec{b}$. La direction de la liaison OH_1 s'écarte de 9° du plan de la molécule. Cette liaison se situe en position *trans* par rapport au groupe méthyle substitué en ortho de O_1. L'angle (C_1-O-H_1), égal à 123° ($\sigma = 8°$), est très voisin de l'angle théorique de 120° correspondant à une hybridation sp^2 de l'atome d'oxygène.

Des déformations systématiques des angles du noyau benzénique ont été remarquées. Ainsi, la valeur de l'angle intérieur au noyau benzénique ayant pour sommet l'atome de carbone auquel se rattache un groupement OH est de 123°,2 pour le diméthyl-2.3 phénol et de 121°,5 pour

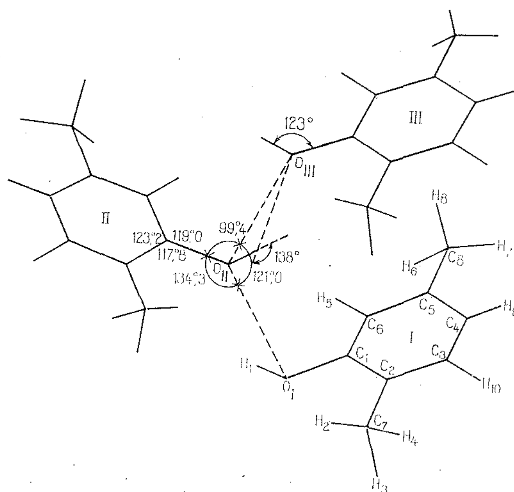


Fig. 1. — Diméthyl-2.5 phénol : Structure vue suivant l'axe $\vec{a}$.

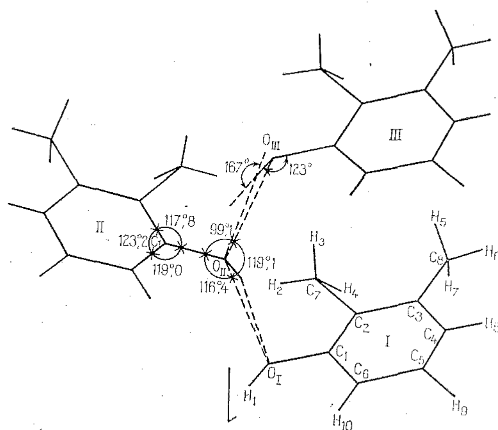


Fig. 2. — Diméthyl-2.5 phénol : Structure vue suivant l'axe $\vec{b}$.

le diméthyl-2.5 phénol ($\sigma = 0°,5$). De telles déformations se retrouvent avec d'autres substituants. Pour les angles du noyau benzénique ayant pour sommet un atome de carbone porteur de groupe méthyle, on trouve des valeurs inférieures à 120°. Ainsi, pour le diméthyl-2.3 phénol, ces angles sont de 118°,5 et 113°,5 alors que pour le diméthyl-2.5 phénol ces angles sont de 116°,5 et 117°,3 ($\sigma = 0°,5$). Ce phéno-

mène semble être lié à l'hyperconjugaison existant entre les groupes méthyle et le cycle aromatique et se trouve confirmé par le fait que les distances C—C entre un carbone du cycle et un carbone d'un groupe méthyle sont systématiquement raccourcies par rapport à une liaison aliphatique simple qui est de 1,54 Å. On trouve en effet 1,51 et 1,50 Å pour le diméthyl-2.5 phénol; ces distances sont de 1,50 et 1,49 Å pour le diméthyl-2.3 phénol ($\sigma = 0{,}01$ Å). Le déterminant de la matrice construite sur les coefficients d'agitation thermique de l'oxygène reste négatif dans l'état de précision atteint. Nous avons également remarqué sur les séries-différence des pics situés sur le milieu des liaisons. Ces phénomènes semblent très fréquents pour les structures de composés semblables aux nôtres déterminées également à basse température. L'interprétation de ces anomalies apparentes nécessite d'envisager de nouveaux modèles atomiques et moléculaires pour les affinements ultérieurs.

(*) Séance du 7 février 1972.

(1) H. Gillier-Pandraud, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3267.
(2) H. Brusset, H. Gillier-Pandraud et Ch. Viossat, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 530.
(3) Mona Mazé, *Thèse*, Paris, 1970.
(4) M. Renaud et R. Fourme, *Acta Cryst.*, 22, 1967, p. 695.

Laboratoire de Chimie systématique,
Université de Paris VI,
8, rue Cuvier,
75-Paris, 5e.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Analyse spectrale infrarouge du pseudonitrosite de l'indène soumis à une élévation progressive de la température.* Note (*) de M. **Maurice Colette**, présentée par M. Henri Normant.

Un échantillon de pseudonitrosite de l'indène soumis à une élévation progressive de la température a subi, à partir de 60°C, une série de transformations au cours desquelles il a perdu peu à peu ses groupements azotés.

Le pseudonitrosite de l'indène est un précipité blanc relativement stable qui jaunit lentement même conservé au froid. A la température ordinaire il devient brun foncé, en perdant des gaz. Soumis à l'action de la chaleur il se contracte peu à peu puis fond vers 105-110°C en se décomposant vivement [(1), (2)].

Nous avons étudié par analyse chromatographique les gaz résultant de cette décomposition thermique (3). Nous avons obtenu une phase gazeuse formée d'azote (16 à 17 %), de monoxyde d'azote (57 à 72 %), de dioxyde de carbone (5 à 18 %) et de monoxyde de diazote (7 à 9 %).

Par analyse spectrale infrarouge, nous avons voulu chercher à étudier quelles transformations subissait le pseudonitrosite au cours du chauffage.

Pour nos essais, nous avons utilisé une cellule chauffante « RIIC » liquide-solide du type VL.T$_2$. Le spectre infrarouge du pseudonitrosite de l'indène étant essentiellement caractérisé par des bandes d'absorption se situant entre 1200 et 1700 cm^{-1}, nous nous sommes borné pour le moment à étudier l'évolution de ces bandes au cours du chauffage.

Dans le spectre 1 pris à la température de 22°C, avec une pastille dans KBr, on note à 1200 cm^{-1} une bande due à la vibration $\nu_{N=O}$, à 1370 cm^{-1} une bande forte due à la vibration ν_{NO_2} symétrique et à 1550 cm^{-1} une bande très forte que l'on attribue à la vibration ν_{NO_2} asymétrique. A 1450 cm^{-1}, on observe une bande faible attribuée à la vibration δ_{C-H} du groupement CH_2.

Nous n'avons pu continuer nos essais en utilisant de la poudre de KBr car au-dessus de 40°C, nos pastilles sont devenues opaques. Nous avons remplacé le bromure de potassium par du nujol, bien que les bandes d'absorption soient moins nettes.

Dans le spectre 2 pris à 27°C dans le nujol, nous pouvons faire les remarques suivantes, si on compare ce spectre au précédent : la bande $\nu_{N=O}$ à 1200 cm^{-1} est moins importante. La bande ν_{NO_2} symétrique

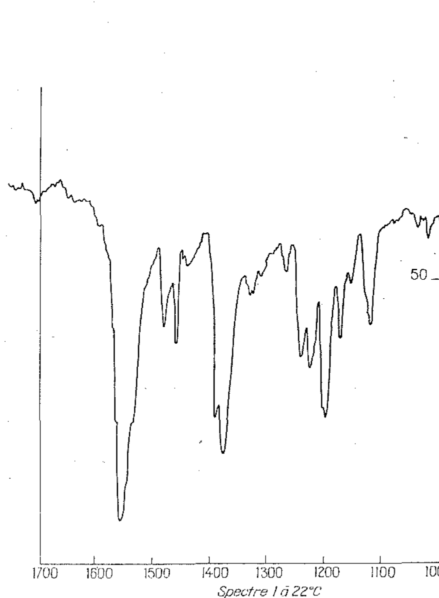


Fig. 1

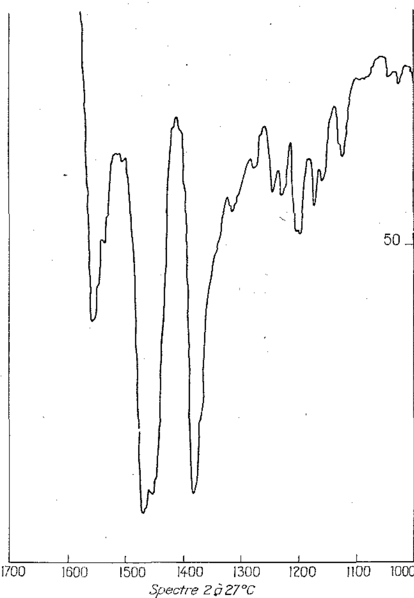


Fig. 2

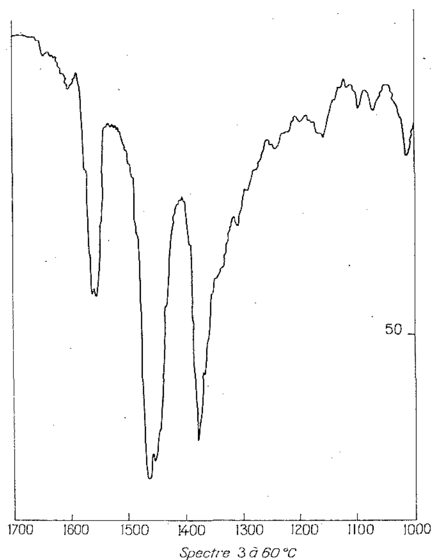


Fig. 3

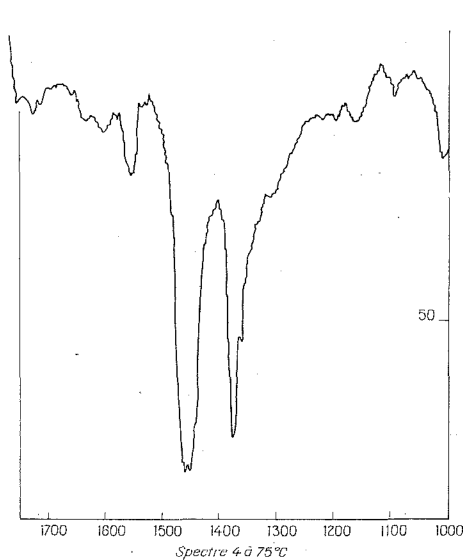


Fig. 4

à 1370 cm^{-1} subit peu de modifications, par contre la bande δ_{C-H} du groupement CH_2 se superpose à une forte bande d'absorption due au nujol.

A 45°C, les bandes restent inchangées, le pseudonitrosite de l'indène ne s'est pas encore altéré.

Dans le spectre 3 pris à 60°C, la bande $\nu_{N=O}$ a disparu, tandis que la bande ν_{NO_2} asymétrique est légèrement moins importante. Le pseudo-nitrosite s'est donc détérioré.

Un échantillon brun fondé datant d'un an montre la bande du groupement bisnitroso à 1200 cm^{-1}, mais très affaiblie.

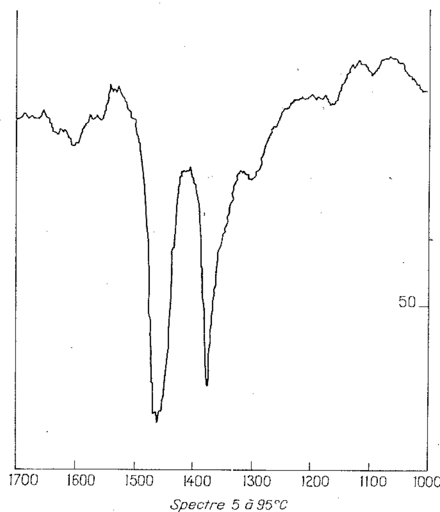


Fig. 5

Dans le spectre 4 pris à 75°C, la bande ν_{NO_2} asymétrique a fortement diminué.

Dans le spectre 5 pris à 95°C, juste avant la fusion, la bande ν_{NO_2} asymétrique a totalement disparu alors que l'on voit apparaître à 1600 cm^{-1} une bande d'absorption large que l'on peut attribuer à la formation de vapeurs nitreuses.

Dans le spectre pris à 110°C après la fusion on observe sensiblement les mêmes bandes que précédemment.

De l'étude de ces spectres infrarouges, on peut dire que le pseudo-nitrosite étudié soumis à une élévation progressive de la température perd peu à peu son groupement NO et son groupement NO_2.

(*) Séance du 21 février 1972.

(1) O. Wallach, *Liebig's Ann. Chem.*, 336, 1904, p. 1.
(2) M. Colette, *Thèse Sciences*, Besançon, 1971, p. 33.
(3) M. Colette, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 411.

Faculté des Sciences mathématiques, physiques et naturelles, Département de Chimie; poste 232, *Campus universitaire, Tunis, Tunisie.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Fluorures complexes de magnésium et d'uranium.*
Note (*) de Mlle **Simone Maraval**, MM. **Paul Sallé**, **Jacques Dixmier** et **Pierre Plurien**, présentée par M. Francis Perrin.

Au cours de l'étude de la corrosion des métaux sous UF_6 nous avions observé à maintes reprises, et dans diverses conditions de réaction des anomalies qui nous laissaient supposer l'existence de composés définis inconnus.

Par réaction directe et totale de l'hexafluorure d'uranium sur des métaux divalents nous avons pu mettre en évidence, dans des conditions analogues, la formation de fluorures complexes du type $M^{II} U_2 F_{12}$ (avec M = Cu, Zn, Ni, Mg), mais $Mg U_2 F_{12}$ sous UF_6 à une température supérieure donne un second fluorure complexe $Mg UF_{7,...}$.

Préparation. — Le magnésium finement divisé, 2 à 3 m^2/g est mis sous UF_6 à une pression supérieure à 500 Torr, puis porté à une température de 240°C; les précautions exigées par l'utilisation de l'hexafluorure dans le cas de cette réaction ne sont pas explicitées ici.

Le produit de la réaction est bleu turquoise, très hygroscopique, ne peut être conservé et manipulé que sous atmosphère rigoureusement sèche.

Maintenu sous UF_6 à une pression supérieure à 500 Torr et à une température de 320°C il se transforme en un mélange d'un second complexe et d'un sous-fluorure d'uranium, lequel correspond au diagramme d'équilibre d'Agron (1); ainsi à cette température au-dessus de 500 Torr on obtiendra α-UF_5 et au-dessous U_2F_9.

Pour isoler le second complexe magnésien on traite le sous-fluorure d'uranium par F_2 ou ClF_3, UF_6 reformé se volatilise, il reste un produit blanc moins hygroscopique que le premier composé fluoré de magnésium et d'uranium.

Ces deux produits chauffés sous vide se décomposent pour donner MgF_2, UF_4 et UF_6.

Identification. — Le tableau I donne les résultats des analyses chimiques.

Si le premier composé correspond bien à la formule MgU_2F_{12}, il est difficile d'associer le second à l'une des deux formules théoriques encadrant les valeurs pondérales trouvées; en effet, si le produit contenait un sous-fluorure en impureté comme nous serions en droit de le soupçonner nous devrions avoir un rapport $U^{IV}/U^{T} > 0{,}5$, or nous avons dans tous les cas des valeurs $U^{IV}/U^{T} < 0{,}40$; ceci exclut la possibilité de $MgUF_7$; d'autre part, et selon cette même hypothèse, le rapport U^{T}/Mg devrait être > 1, ces deux faits excluent la possibilité des deux formules $MgUF_7$ et $MgUF_8$.

D'après ces résultats, la valence moyenne de l'uranium engagé est de V dans MgU_2F_{12}, et est comprise entre V et VI dans $MgUF_{7,...}$

TABLEAU I

Formule du complexe	Teneurs pondérales				
	Mg	$U_{(total)}$	F_2	$\frac{U^{IV}}{U^{T}}$	$\frac{U^{T}}{Mg}$
MgU_2F_{12} :					
Théorique......	3,4	65,3	31,3	0,50	2
Valeurs trouvées moyennes......	3,5 ± 0,07	64,5 ± 0,60	30 ± 1,50	0,49 ± 0,025	1,86 ± 0,10
$MgUF_7$:					
Théorique......	6,15	60,20	33,6	0,50	1
$MgUF_{7,...}$:					
Valeurs trouvées moyennes.....	6 ± 0,12	56 ± 0,6	31,5 ± 1,5	< 0,40 ± 0,02	0,94 ± 0,09
$MgUF_8$:					
Théorique......	5,87	57,4	36,7	0	1

Les tableaux II et III donnent les diagrammes Debye-Scherrer.

TABLEAU II

MgU_2F_{12}

$d_{(hkl)}$	I	$d_{(hkl)}$	I	$d_{(hkl)}$	I	$d_{(hkl)}$	I	$d_{(hkl)}$	I	$d_{(hkl)}$	I	$d_{(hkl)}$	I
6,95	M	3,61	M	2,586	M	2,101	f	1,875	M	1,601	ff	1,395	M
5,21	ff	3,40	M	2,547	M	2,081	f	1,782	M	1,564	M	1,359	M
4,86	TF	3,35	f	2,510	ff	2,056	ff	1,773	ff	1,546	ff		
4,25	TF	3,17	f	2,325	f	2,008	ff	1,746	M	1,519	M		
3,97	TF	2,90	ff	2,268	M	1,970	f	1,676	f	1,502	M		
3,87	f	2,77	ff	2,215	M	1,930	F	1,654	M	1,474	M		
3,74	f	2,616	f	2,137	ff	1,899	M	1,618	f	1,425	M		

TABLEAU III

$MgUF_{7,...}$

$d_{(hkl)}$	I	$\frac{I}{d^2}$	N	$d_{(hkl)}$	I	$\frac{I}{d^2}$	N	$d_{(hkl)}$	I	$\frac{I}{d^2}$	N
4,90	F	0,041649	4	1,934	f	0,2674	26	1,506	f	0,4351	43
4,36	TF	0,052605	5	1,900	F	0,2770	27	1,489	f	0,4510	44
4,00	F	0,0625	6	1,837	f	0,2963	29	1,472	f	0,4615	45
3,48	TF	0,0826	8	1,804	F	0,3073	30	1,458	f	0,4704	46
2,97	f	0,1134	11	1,774	f	0,3178	31	1,444	mF	0,4796	47
2,73	mF	0,1342	13	1,743	ff	0,3292	32	1,425	f	0,4925	48
2,63	mF	0,1446	14	1,695	f	0,3481	34	1,398	mF	0,5117	50
2,543	F	0,1546	15	1,670	F	0,3586	35	1,385	f	0,5213	51
2,460	ff	0,1652	16	1,648	mF	0,3682	36	1,372	mF	0,5312	52
2,390	mF	0,1751	17	1,626	f	0,3782	37	1,359	f	0,5415	53
2,323	mF	0,1853	18	1,605	ff	0,3882	38	1,347	mF	0,5511	54
2,210	F	0,2047	20	1,583	f	0,3991	39	1,320	mF	0,5739	56
2,040	f	0,2403	23	1,565	mF	0,4083	40	1,311	mF	0,5818	57
2,016	mF	0,2460	24	1,546	mF	0,4184	41				
1,975	F	0,2564	25	1,526	f	0,4294	42				

Celui de MgU_2F_{12} correspond à une structure d'assez basse symétrie et à une grande maille, nous n'avons pas cherché à l'indexer. Celui de $MgUF_{7,...}$ présente une suite de réflexions dont les inverses de carrés de distances réticulaires sont proportionnels à une suite de nombres entiers qui n'ont pu être indexés ni dans une maille cubique, ni dans une maille quadratique ou hexagonale simple.

L'étude cristallographique de monocristaux serait nécessaire pour déterminer le système cristallin, leur obtention est fort difficile.

Les spectres d'absorption dans le proche infrarouge des deux complexes présentent une même bande faible à 17 200 Å et, pour $MgUF_{7,...}$ une seule forte à 14 800 Å, pour MgU_2F_{12} une à 14 700 Å doublée d'une moins forte à 14 200 Å, cette dernière bande existe aussi dans les composés MU^VF_6 [avec M = NH_4, K, Rb (2)].

Les spectres d'absorption infrarouge donnent des valeurs qui sont reportées dans le tableau IV.

TABLEAU IV

Composé	Fréquences d'absorption (μ)		
MgU_2F_{12}......	16,5 (étroite)	19,3 (large)	21,6 (large)
$MgUF_{7,...}$......	–	19,6 (large)	21,6 (épaulement)

Les deux corps ont une bande forte commune aux environs de 19,6 μ. Comme c'est le cas pour les composés MUF_6 [avec M = Ag, No (4), (5)]. Le dépouillement de ces diagrammes fera l'objet d'une prochaine Note.

Les mesures de résonance électronique paramagnétique sur U^V, effectuées à la température de l'azote liquide, ont donné une résonance à 9 000 Gs pour le composé $MgUF_{7,...}$ comme pour les composés MUF_6 [M = Li, Na, Cs (6), (7)], tandis qu'aucun signal n'est observé pour le composé MgU_2F_{12}.

La mesure de susceptibilité magnétique de ces deux corps, effectuée de 113 à 293°K donne un moment magnétique : $\mu_0 = 1{,}80 \pm 0{,}0$ par ion-uranium (moment correspondant aux complexes U^V de type MUF_6 [M = NH_4, Li (8)].

L'étude thermodynamique de ces composés et, en particulier, l'équilibre $MgF_2/UF_4/UF_6$ fera l'objet d'une prochaine Note.

L'examen et la comparaison de ces premiers résultats nous conduisent à penser que l'uranium dans ces complexes est engagé sous plusieurs valences. En nous référant aux précédents travaux [(2) à (7)] si nous admettons que dans MgU_2F_{12} la valence est principalement égale à V, conformément aux analyses chimiques, dans $MgUF_{7,...}$ nous devons avoir les deux valences V et VI.

Cette étude a été réalisée avec la collaboration de Mmes Charpin, Blanchard et Makram, MM. Drifford, Lair et Vincent.

(*) Séance du 14 février 1972.

(1) P. Agron, Grenalla, R. Kunin et S. Weller, U. S. MDDC 1588 et AECD 1878.
(2) P. A. Reisfeld et G. A. Grosby, *J. Mol. Spectr.*, 10, 1963, p. 232.
(3) T. B. Burke, P. F. Smith et A. H. Nielsen, *J. Chem. Phys.*, 20, (3), 1952, p. 447.
(4) J. R. Geichmann, E. A. Smith et P. R. Ogle, *Inorg. Chem.*, 2, nº 5, 1953, p. 1012-1015.
(5) R. Bougon et P. Plurien, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4217.
(6) P. Rigny et P. Plurien, *J. phys. chem. of solids*, 28, nº 12, 1967, p. 2589-2595.
(7) M. Drifford, P. Rigny et P. Plurien, *Phys. letters*, 27, 27 A, nº 9, 1968, p. 620-621.
(8) G. Besnard, A. J. Dianoux, O. Hartmanshenn, H. Marquet-Ellis et Nguyen-Nghi, Rapport C. E. A.-R 3732.

Service de Documentation,
B. P. nº 2,
91-*Gif-sur-Yvette, Essonne.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les sulfures et séléniures d'uranium et des éléments* Ca, Sr, Ba, Pb, Eu, *de type* U_3X_5 (X = S, Se). Note (*) de MM. **Robert Brochu**, **Jean Padiou** et **Jacques Prigent**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les composés MU_2S_5 (M = Pb, Eu) et MU_2Se_5 (M = Ca, Sr, Ba, Pb, Eu) ont été synthétisés. L'étude sur monocristal de PbU_2X_5 (X = S, Se) confirme que la maille est orthorhombique, avec un groupe d'espace probable $P\,2_1 2 2_1$. L'analogie structurale entre U_3Se_5 et MU_2Se_5 est confirmée par l'existence de solutions solides continues : $M_xU_{3-x}Se_5$ ($0 \leq x \leq 1$).

Dans une Note précédente [1], nous décrivions les préparations de nouveaux sulfures d'uranium et d'éléments alcalino-terreux, de formule MU_2S_5 (M = Ca, Sr, Ba); une étude radiocristallographique sur poudre, nous avait montré que ces composés étaient de type U_3S_5 [2]. Ce travail a été étendu aux sulfures PbU_2S_5 et EuU_2S_5, aux séléniures MU_2Se_5 (M = Ca, Sr, Ba, Pb, Eu) ainsi qu'aux solutions solides $M_xU_{3-x}Se_5$ ($0 \leq x \leq 1$).

1. Sulfures MU_2S_5 (M = Pb, Eu). — Les composés PbU_2S_5 et EuU_2S_5 sont obtenus par réaction à l'état solide entre les sulfures : MS et US_2 (β) suivant les conditions expérimentales précisées antérieurement [1]. EuU_2S_5 se présente sous forme de poudre noire; par contre, PbU_2S_5 est constitué de petits monocristaux à l'éclat métallique. Les diagrammes de diffraction X, effectués sur compteur proportionnel, sont identiques à celui de SrU_2S_5. L'étude radiocristallographique d'un monocristal de PbU_2S_5 confirme la maille orthorhombique précédemment annoncée pour SrU_2S_5 [1]; les extinctions systématiques relevées :

$$h00:\quad h = 2n+1;\qquad 00l:\quad l = 2n+1$$

sont compatibles avec le groupe spatial : $P\,2_1 2 2_1$.

Les valeurs des paramètres cristallins de PbU_2S_5 et EuU_2S_5 ont été affinées sur poudre; les densités expérimentales, déterminées par la méthode de poussée hydrostatique dans le tétrachlorure de carbone, sont en bon accord avec les densités calculées en considérant quatre motifs par maille (tableau I).

Tableau I

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	d_{calc}	d_{exp}
PbU_2S_5.....	7,44 ± 0,01	8,27 ± 0,01	11,75 ± 0,02	7,75	7,65 ± 0,05
EuU_2S_5.....	7,44 ± 0,01	8,26 ± 0,01	11,75 ± 0,02	7,25	7,12 ± 0,05

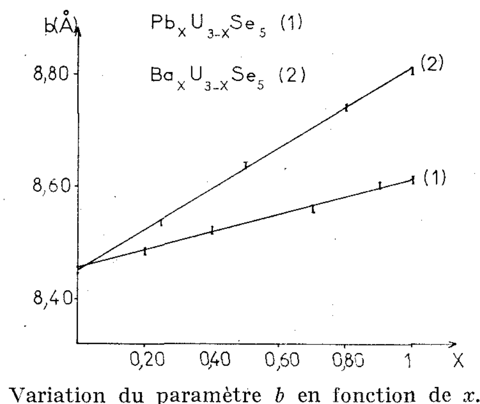
2. Séléniures MU_2Se_5 (M = Ca, Sr, Ba, Eu, Pb). — Les séléniures MU_2Se_5 sont préparés à partir des mélanges : MSe + 2 U + 4 Se, pastillés, puis placés en tube de silice scellé sous vide; après un traitement de 12 h

à 600°C, la température est maintenue au-dessus de 800°C pendant 24 h. Dans cette synthèse, l'emploi de l'uranium ex-hydrure et du sélénium est préférable à celui du séléniure USe_2 (α). Les manipulations sont effectuées en boîte à argon afin d'éviter toute oxydation de l'uranium.

Les séléniures MSe proviennent de l'union directe des éléments à 800°C. EuSe est obtenu par action de l'hydrogène sélénié sur Eu_2O_3 à 1300°C.

Les composés MU_2Se_5 sont noirs et pulvérulents; ils sont beaucoup plus altérables à l'air que les sulfures correspondants.

On peut isoler des monocristaux de PbU_2Se_5, si la préparation est effectuée à 1150°C, après montée rapide de la température : leur étude



Variation du paramètre *b* en fonction de *x*.

montre que la maille est orthorhombique et le groupe spatial P 2_122_1, comme PbU_2S_5. On peut alors indexer les diagrammes de poudre des séléniures MU_2Se_5.

Le tableau II rassemble les résultats cristallographiques de cette série et du séléniure U_3Se_5 orthorhombique ainsi que les densités mesurées et calculées avec quatre motifs par maille.

TABLEAU II

	a (Å)	*b* (Å)	*c* (Å)	d_{calc}	d_{exp}
U_3Se_5	7,77 ± 0,01	8,450 ± 0,005	12,26 ± 0,02	9,15	9,04
CaU_2Se_5	7,75 ± 0,01	8,435 ± 0,005	12,26 ± 0,02	7,55	7,48
SrU_2Se_5	7,79 ± 0,01	8,600 ± 0,005	12,27 ± 0,02	7,74	7,67
PbU_2Se_5	7,79 ± 0,01	8,610 ± 0,005	12,27 ± 0,02	8,70	8,65
EuU_2Se_5	7,79 ± 0,01	8,590 ± 0,005	12,27 ± 0,02	8,27	8,19
BaU_2Se_5	7,86 ± 0,01	8,805 ± 0,005	12,33 ± 0,02	7,85	7,74

L'analogie structurale entre U_3Se_5 et les séléniures MU_2Se_5 est confirmée par l'existence de solutions solides $M_xU_{3-x}Se_5$.

3. SOLUTIONS SOLIDES $M_xU_{3-x}Se_5$ ($0 \leq x \leq 1$) (M = Ca, Sr, Ba, Pb). — Les mélanges : x MSe + $(3 - x)$ U + $(5 - x)$ Se sont traités suivant la méthode décrite au paragraphe 2; les synthèses se font à 820°C pour M = Pb et 1180°C pour M = Ca, Sr, Ba.

Les phases obtenues, examinées au compteur proportionnel, révèlent une solution solide, orthorhombique et continue entre les limites U_3Se_5 ($x = 0$) et MU_2Se_5 ($x = 1$).

Le paramètre b varie seul en augmentant avec x sauf pour M = Ca, par suite de la proximité des rayons de Ca (II) et de U (IV). La figure donne les variations de b pour M = Pb et Ba.

Il ne nous a pas été possible, en employant les techniques décrites ci-dessus, de préparer des solutions solides entre U_3S_5 et MU_2S_5.

Comme un seul uranium du séléniure U_3Se_5 est substituable par un élément M (Pb, Ca, Sr, Ba) et que celui-ci a une préférence marquée pour les sites à coordinence 6, il est probable que, dans U_3Se_5, un seul uranium présente cette coordinence. Les solutions solides s'écriraient alors : $M_xU_{1-x}U_2Se_5$. Une étude structurale actuellement en cours tend à confirmer cette hypothèse.

(*) Séance du 21 février 1972.

(1) R. BROCHU, J. PADIOU et J. PRIGENT, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 809.
(2) M. PICON et J. FLAHAUT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1958, p. 772.

Université de Rennes,
U. E. R.
« Structure et Propriétés de la Matière »,
Laboratoire de Chimie minérale B,
Équipe de Recherche associée,
avenue du Général-Leclerc,
35-*Rennes,*
Ille-et-Vilaine.

CHIMIE MINÉRALE. — *Spectres des transitions électroniques de quelques sulfates et fluorobéryllates du cuivre II.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Tedenac, Maurice Maurin** et **Jacques Guerchais**, présentée par M. Georges Champetier.

Les études des spectres de transitions électroniques effectuées par réflectance permettent de prévoir un modèle de coordination autour du cuivre dans les composés étudiés.

Une étude précédente (1) a permis de mettre en évidence de nouveaux fluorobéryllates de cuivre complexe : L'étude cristallographique a été menée à bien pour quatre composés : Cu $(en)_3BeF_4$; Cu $(NH_3)_4$ BeF_4, H_2O ; Cu $(1,3\ pn)_2BeF_4$, H_2O et Cu $(1,2\ pn)_2BeF_4$, H_2O (en : éthylènediamine;

Tableau I

Données cristallographiques

Cu $(NH_3)_4SO_4$, H_2O (4)......	Orthorhombique P *nma* $a = 10,651$, $b = 7,069$, $c = 11,986$	Liaisons Cu—N_1 : 2,031 Å Cu—N_2 : 2,032 Cu—O_1 : 2,339 Cu—O_2 : 3,475
Cu $(NH_3)_4BeF_4$, H_2O (1).....	Orthorhombique P *cam* $a = 23,942$, $b = 7,030$, $c = 20,979$	–
Cu $(en_3)SO_4$ (2).............	Rhomboédrique P $\bar{3}1$ *c* $a = 8,960$ Å, $c = 9,597$ Å	Six liaisons Cu—N à 2,15 Å
Cu $(en)_3BeF_4$ (1)...........	Rhomboédrique P $\bar{3}1$ *c* $a = 8,957$ Å, $c = 9,527$ Å	–
Cu $(1,3\ pn)_2SO_4$, H_2O (3)....	Orthorhombique P *na* 2_1 $a = 11,747$, $b = 7,164$, $c = 15,841$	Liaisons Cu—N_1 : 2,03 Å Cu—N_2 : 2,02 Cu—O_1 : 2,57 Cu—O_{1m} : 3,34
Cu $(1,3\ pn)_2BeF_4$, H_2O (1)...	Orthorhombique P *na* 2_1 $a = 11,682$, $b = 7,094$, $c = 16,015$	–
Cu $(1,2\ pn)_2SO_4$, H_2O (11)...	Orthorhombique P *ccn* $a = 14,17$, $b = 20,88$, $c = 9,67$	–
Cu $(1,2\ pn)_2BeF_4$, H_2O (1)...	Orthorhombique P *ccn* $a = 14,20$, $b = 21,09$, $c = 9,572$	–

1,2 pn : 1,2-propanediamine; 1,3 pn : 1,3-propanediamine). Les composés à anions SO_4^{2-} de même formulation existent et sont isotypes, sauf dans le cas de $Cu(NH_3)_4SO_4$, H_2O. On connaît, d'autre part, la structure de $Cu(en)_3SO_4$ (2), $Cu(1,3\,pn)_2SO_4$, H_2O (3) et $Cu(NH_3)_4SO_4$, H_2O (4) (tableau I).

Les spectres de transitions électroniques de ces composés ont été effectués sur des poudres microcristallines, par réflectance, selon la méthode habituelle (5). Le tableau II rassemble les résultats obtenus pour les sept composés étudiés. Les courbes correspondantes ont l'aspect prévisible pour des composés de coordination du cuivre.

TABLEAU II

Spectres électroniques (ν cm$^{-1} \times 10^{-3}$)

$Cu(NH_3)_4BeF_4$, H_2O	6,5 (f)	8,1 (f)		17,9 (MF)	40,5 (TTF)
$Cu(en)_3SO_4$	8,6 (f)			15,75 (MF)	41,7 (TTF)
$Cu(en)Be_3F_4$	6,6 (ep)	8,8 (f)		15,9 (MF)	36 (TTF)
$Cu(1,3\,pn)_2SO_4$, H_2O	6,4 (f)	8,4 (f)		18,8 (MF)	37 (TTF)
$Cu(1,3\,pn)_2BeF_4$, H_2O	6,2 (f)	8,3 (f)		19,2 (MF)	41,6 (TTF)
$Cu(1,2\,pn)_2SO_4$, H_2O	6,6 (f)	8,3 (f)		18,2 (MF)	42 (TTF)
$Cu(1,2\,pn)_2BeF_4$, H_2O	6,6 (f)	6,9 (ep)	8,5 (f)	18,6 (MF)	39,2 (TTF)

f, faible; ep épaulement; TTF, très forte; MF moyennement forte.

Si nous considérons les composés $Cu(en)_3AX_4$ ($AX_4 = BeF_4$ ou SO_4), nous savons que le cuivre est entouré par six atomes d'azote (2), tous à la même distance. La symétrie du complexe est une symétrie D_3. Or, on sait que lorsqu'on passe d'une symétrie O_h à une symétrie D_3, les termes se divisent suivant :

$$^2E_g + {}^2T_{2g} \rightarrow {}^2A_1 + 2\,{}^2E.$$

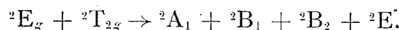
On doit donc avoir dans notre cas deux transitions :

$$^2A_1 \leftarrow {}^2E, \qquad {}^2E \leftarrow {}^2E.$$

En fait, on observe une large bande asymétrique *d-d* dont le maximum est situé à 15 750 cm^{-1} pour le sulfate et 15 900 cm^{-1} pour le fluorobéryllate. On voit donc que l'élargissement asymétrique de la bande, dans un cas où il n'y a pas d'effet Jahn-Teller apparent (pas de distorsion dans les distances de liaison), est dû à la présence de deux transitions électroniques provenant d'un abaissement de symétrie de l'ion métallique coordonné.

La position du maximum d'absorption dans cet exemple, où l'on a une coordinence 6 véritable assurée par six atomes d'azote, est comparable à celui obtenu pour $Cu(NH_3)_6^{2+}$ (6).

En ce qui concerne les composés Cu $(1,3\ pn)_2SO_4$, H_2O l'environnement du cuivre est formé de quatre atomes d'azote dans un plan et de deux atomes d'oxygène aux distances de 2,57 et 3,34 Å. A la vue de ces résultats, on a ici une coordination pyramidale à base carrée établie avec quatre atomes d'azote et un atome d'oxygène. La symétrie est abaissée à C_{4v} et l'éclatement des niveaux est le suivant :



$$^2E_g + {}^2T_{2g} \rightarrow {}^2A_1 + {}^2B_1 + {}^2B_2 + {}^2E.$$

On devrait donc observer trois transitions :



$$^2A \leftarrow {}^2B_1, \quad {}^2B_2 \leftarrow {}^2B_1, \quad {}^2E \leftarrow {}^2B_1.$$

En fait, on obtient des bandes asymétriques dont le maximum se situe à 18 800 cm^{-1} pour le sulfate et 19 200 cm^{-1} pour le fluorobéryllate. On peut comparer ces résultats avec ceux d'Hathaway [7] pour certains composés parmi lesquels Cu $(en)_2$ $(NO_3)_2$ dont la structure montre que la coordinence autour du cuivre est semblable.

Les composés Cu $(1,2\ pn)_2$ AX_4, H_2O dont on ne connaît pas la structure cristalline complète présentent une bande de même allure dont le maximum est situé à 18 200 cm^{-1} pour $AX_4 = SO_4$ et 18 600 cm^{-1} pour $AX_4 = BeF_4$. Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus pour le complexe avec la 1,3-propanediamine. Les valeurs étant du même ordre de grandeur, on peut s'attendre à trouver ici une coordination voisine de celle que l'on a pour Cu $(1,3\ pn)_2$ AX_4, H_2O.

Le fluorobéryllate de tétramine-cuivre II monohydrate dont la structure n'est pas encore connue présente une bande asymétrique à 17 900 cm^{-1}. Or, pour Cu $(NH_3)_4$ SO_4, H_2O composé dont la coordinence autour du cuivre est assurée par quatre atomes d'azote et deux atomes d'oxygène, [Tomlinson et Hathaway [8]] obtiennent deux transitions à 14 000 et 17 500 cm^{-1}, résultat à rapprocher de celui obtenu pour le fluorobéryllate.

Bien que les deux composés soient cristallographiquement distincts on a donc tout lieu de penser que les motifs de coordination autour de l'ion métallique présentent un arrangement semblable.

Krishnamurphy et Schaap [9] ont proposé une méthode de calcul simplifiée qui permet de prévoir la valeur des transitions électroniques pour les complexes en d^1 et d^9. Cette méthode applicable dans le cas du cuivre a donc été essayée pour Cu $(1,3\ pn)_2$ AX_4, H_2O ($AX_4 = SO_4$ ou BeF_4). Ces deux composés étant isotypes [1], les structures doivent être voisines. L'étude structurale aux rayons X du sulfate [3] a montré que la coordination autour du cuivre était 4 + 1, les distances de liaison étant Cu-N = 2 Å, Cu-O = 2,57 Å. On peut considérer que l'on a une pyramide à base carrée, de symétrie C_{4v}, et conduire les calculs avec ce

modèle en utilisant les Dq obtenus par Roos [10] pour les deux octaèdres $Cu(NH_3)_6^{2+}$ et $Cu(H_2O)_6^{2+}$.

On obtient ainsi pour les transitions électroniques attendues dans ce cas, les valeurs suivantes :

$$\nu_1 = 8\,990\ \text{cm}^{-1},$$
$$\nu_2 = 15\,599\ \text{cm}^{-1},$$
$$\nu_3 = 17\,710\ \text{cm}^{-1}.$$

Compte tenu de la forme des spectres d'absorption, qui présentent une large bande asymétrique, on peut considérer que les valeurs mesurées des maximums des courbes d'absorption, 18 800 cm^{-1} et 19 200 cm^{-1} respectivement pour $Cu(1,2\ pn)_2\ SO_4, H_2O$ et $Cu(1,3\ pn)_2\ BeF_4, H_2O$, sont en assez bon accord avec ces calculs. Un calcul analogue relatif à un octaèdre déformé du type *trans* MX_4Y_2 conduit à des valeurs qui sont en moins bon accord avec l'expérience. Il nous paraît donc plus logique d'opter pour la solution pyramide à base carrée MX_4Y d'autant plus que la sixième distance M-Y est trop importante pour être considérée comme une liaison véritable.

(*) Séance du 21 février 1972.

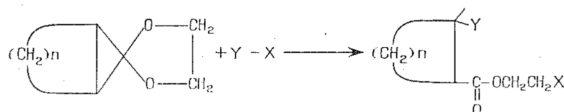
(1) J. Cl. Tedenac, L. Cot et M. Maurin, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.* (sous presse).
(2) D. L. Cullen et E. C. Lingafelter, *Inorg. Chem.*, 9, (8), 1970, p. 1858.
(3) B. Morosin et J. Howatson, *Acta Cryst.*, B 26, 1970, p. 2062.
(4) B. Morosin, *Acta Cryst.*, B 25, 1969, p. 19.
(5) M. A. Buhannic et J. E. Guerchais, *Revue Chim. min.*, 8, 1971, p. 111; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 403.
(6) H. Elliot et J. Hathaway, *Inorg. Chem.*, 5, (5), 1966, p. 885.
(7) J. Hathaway, D. E. Billing, P. Nicholls et I. M. Procter, *J. Chem. Soc.*, (A), 1969, p. 319.
(8) A. A. G. Tomlinson, J. Hathaway, D. E. Billing et P. Nicholls, *J. Chem. Soc.*, (A), 1969, p. 65.
(9) R. Krishnamurphy et W. B. Schaap, *J. Chem. Education*, 46, (12), 1969, p. 799.
(10) B. Roos, *Acta Chem. Scand.*, 20, (6), 1969, p. 1673.
(11) R. Uggla, L. Lernmetti, S. Lundell et P. Vaananen, *Suomen Kem.*, B, 41, 1968, p. 10.

J.-C. T. et M. M. :
Laboratoire de Chimie minérale C,
Université
des Sciences et Techniques
du Languedoc,
place Eugène-Bataillon,
34-Montpellier, Hérault;

J. G. :
Laboratoire de Chimie minérale,
U. E. R. des Sciences,
Université de Bretagne Occidentale,
avenue Victor-Le-Gorgeu,
29 N-Brest, Finistère.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction de cycle en série spirobicyclique.* Note (*) de M. **Gérard Giusti**, présentée par M. Georges Champetier.

Les acétals spirobicycliques de cyclopropanones réagissent facilement avec les acides et les halogènes avec réduction de cycle par l'intermédiaire du groupement dioxolanne et du cycle cyclopropanique



Nous avons montré ([1]) que les dioxa-4.7 spiro [2.4] heptane réagissent avec un certain nombre de réactifs non seulement par coupure du cycle cyclopropanique mais également par réarrangement du groupement dioxolanne (*schéma* 1).

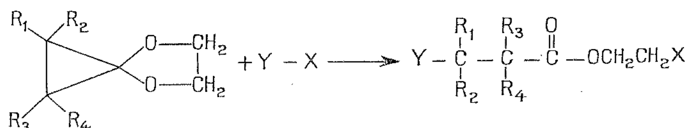


Schéma 1

Il nous a paru intéressant d'étudier cette réaction en série spirobicyclique. En effet les composés bicycliques réagissent avec certains dérivés électrophiles soit par l'intermédiaire d'une liaison commune aux deux cycles (coupure interne) soit par l'intermédiaire des deux autres liaisons cyclopropaniques ([2]) (coupure externe, *schéma* 2).

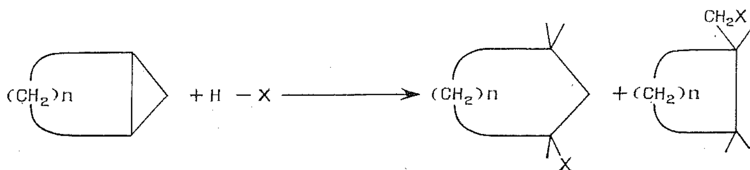


Schéma 2

L'objet de notre travail a été vérifier si les acétals de cyclopropanones dans une structure spirobicyclique gardaient leurs propriétés vis-à-vis de composés électrophiles. Dans ces conditions l'ouverture du cycle cyclo-

propanique serait orientée et seule la coupure externe serait observée. Pour cette étude nous avons synthétisé le spiro [bicyclo-(3.1.0) hexane-6.2′ dioxolanne-1′, 3′] ($n = 3$) et le spiro [bicyclo-(4.1.0) heptane-7.2′ dioxolanne-1′, 3′] ($n = 4$; $É_{0,3} = 54°$; $n_D^{24,5} = 1{,}4778$) facilement obtenus à partir de l'action des acétals α, α′-dibromés sur la aujourd'hui [4] magnésium dans le tétrahydrofuranne. Ces composés en solution dans l'éther ou le tétrachlorure de carbone réagissent facilement avec les acides et les halogènes (*schéma* 3). Contrairement aux composés bicycliques non fonctionnels, seule la coupure externe des liaisons cyclopropaniques est obtenue. On observe également un réarrangement au niveau du groupement dioxolanne comparable à celui obtenu à partir des acétals de cétènes [5].

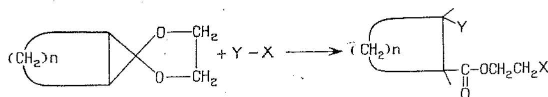


Schéma 3

La structure des composés obtenus (*voir* tableau) a été déterminée par analyse centésimale, spectrographie infrarouge (présence d'une forte

TABLEAU

Produits obtenus

(CH₂)n spiro O–CH₂ / O–CH₂	Y—X	(CH₂)n, Y, C(=O)–OCH₂CH₂X	É (°C/mm Hg)	n_D^t	Rdt (%)
$n = 4$........	Br—Br en solution dans CCl_4 (0,1 g/cm³) à 0°	Y = X = Br	$105/_{0,05}$	$1{,}5156/_{27}$	90
$n = 4$........	H—Br	Y = H, X = Br	$72/_{0,05}$	$1{,}4843/_{25}$	80
$n = 3$........	H—OH + IR 120 12 h à 80°	Y = H, X = OH	$90/_{0,1}$	$1{,}4600/_{22}$	75
$n = 3$........	H—Cl	Y = H, X = Cl	$52/_{0,05}$	$1{,}4619/_{22}$	90
$n = 3$........	HO—C(=O)—CH(Cl)Cl	Y = H, X = Cl_2CH—COO–	$115/_{0,05}$	$1{,}4712/_{21}$	85
$n = 3$........	HO(O=)C—CH_3	Y = H, X = CH_3—COO–	$90/_{0,05}$	$1{,}4487/_{20}$	90

absorption correspondant au groupement carbonyle) et spectrographie de résonance magnétique nucléaire (déplacements et intégrations des différents protons).

Cette réaction, effectuée à partir de nouveaux exemples en série spirobicyclique constitue une intéressante méthode de réduction de cycle.

(*) Séance du 7 février 1972.

(1) G. Giusti, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 257.
(2) R. T. La Londe et M. A. Tobias, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 4068.
(3) R. T. La Londe et A. D. Dubboli, *J. Org. Chem.*, 35, 1970, p. 2657.
(4) G. Giusti, Cl. Morales et Cl. Feugeas, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 165.
(5) S. M. Mc Elvain et R. E. Starm, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 4571.
(6) J. B. Hendrickson et R. K. Boeckman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 4491.

Département de Chimie organique,
Université de Provence,
Centre Saint-Jérôme,
13-*Marseille*, 13e,
Bouches - du - Rhône.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions en milieux hyperacides. Isomérisation sélective de l'équiline en milieu acide ou hyperacide.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Jacquesy**, **Guy Joly** et **Jean-Pierre Gesson**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Le traitement de l'équiline I par l'acide fluorhydrique anhydre ou un système hyperacide approprié, conduit sélectivement, suivant la température, à IV ou V. A — 30°C, la protonation de la double liaison est irréversible et le piégeage de l'ion carbonium intermédiaire fournit IV. A 0°C, l'oléfine IV, libérée dans le milieu, subit une nouvelle protonation pour conduire à V.

Dans des études antérieures [(1), (2)] il a été montré que le traitement acide (acide acétique, acide chlorhydrique) de l'équiline I conduit à un mélange complexe contenant les oléfines II, III, IV et V. Ce résultat est probablement la conséquence d'un mécanisme opérant par des protonations et des déprotonations successives, conduisant à un mélange d'oléfines, pratiquement en équilibre thermodynamique.

Dans le cadre d'études générales entreprises dans le Laboratoire sur les réactions en milieux acide ou hyperacide (3), nous avons étudié l'isomérisation de l'équiline I dans l'acide fluorhydrique anhydre, et dans les systèmes hyperacides ($HF-SbF_5$) et (HSO_3F-SbF_5).

Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

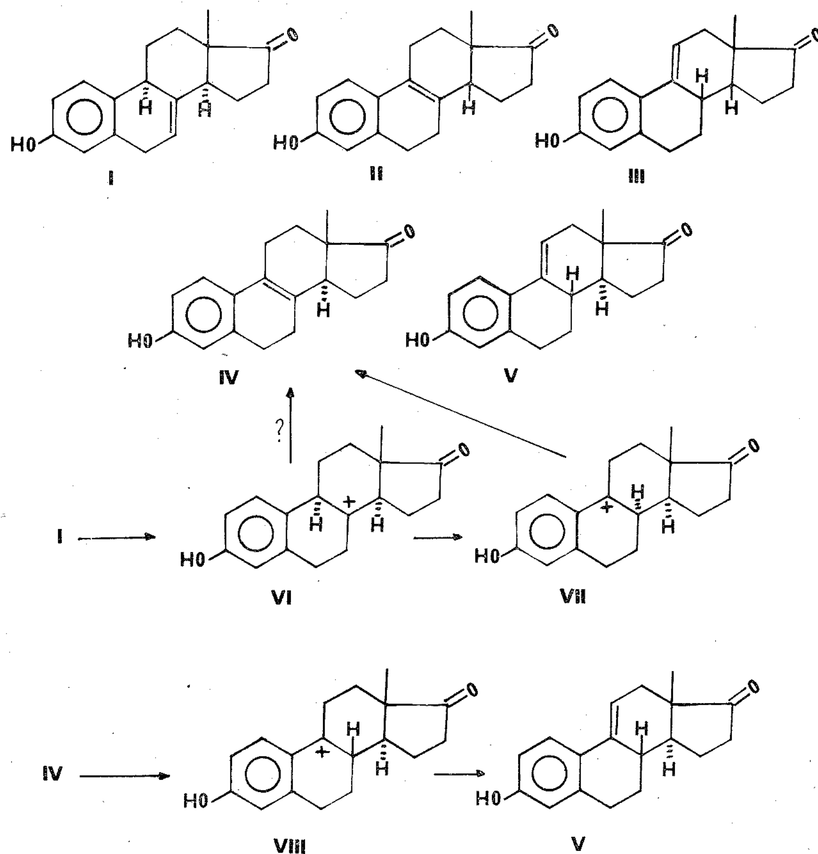
Tableau

Acide utilisé	Température (°C)	Composé obtenu (%) (***)
HF	—30	IV (100)
	0	V (100)
($HF-SbF_5$) (*)	—30	IV (100)
	0	Mélange complexe contenant V+...
(HSO_3F-SbF_5) (**)	—30	IV (50) + V (50)
	0	V (100)

(*) Rapport molaire $HF/SbF_5 = 12$ et SbF_5/stéroïde = 10.
(**) Rapport molaire $HSO_3F/SbF_5 = 2$ et SbF_5/stéroïde = 10.
(***) Après piégeage dans des conditions déjà décrites (3).

Il apparaît que, dans les trois systèmes utilisés ici, on peut réaliser une isomérisation beaucoup plus sélective que celles faites antérieurement et que, pour un milieu donné, le cours de la réaction dépend de la température. Nous interprétons ceci comme étant dû au fait que, quand celle-ci s'élève, les processus d'échange avec le milieu s'accélèrent et qu'une déprotonation est alors possible (4).

A basse température, la protonation de la double liaison conduit à l'ion VI qui, par piégeage, pourrait conduire directement à IV. Mais il est plus vraisemblable que, dans le milieu, VI s'isomérise en VII, plus stable, par migration 1,2 d'hydrure : la déprotonation se ferait alors exclusivement vers la position 8 ([5]).



Quand la température s'élève, et même à — 30°C dans le système (HSO_3F-SbF_5), la déprotonation de VII (ou, éventuellement, VI) a lieu dans le milieu. La fixation d'un proton en 8 β sur IV formant VIII, stabilisé par résonance, qui, au piégeage, donne V [([6]), ([7])]. Ce mécanisme est corroboré par le fait que IV, placé dans l'un quelconque des systèmes acides, et quelle que soit la température, redonne quantitativement V.

La réaction n'est complexe qu'avec le système (HF-SbF_5) et à 0°C. Le spectre de RMN du brut réactionnel obtenu montre la présence de dérivés 14 β H, et (ou) d'oléfines Δ (8-14). Dans ce système, les protonations au niveau du cycle A ([3]) doivent déstabiliser la charge positive résultant

de la protonation de la double liaison Δ (8-9). Cette accumulation de charges positives doit favoriser les déprotonations et le déplacement de charge vers la position 14.

La remarquable sélectivité de la déprotonation de VII (vers 8) et de VIII (vers 11) est comparable à celle observée dans l'oxydation par la D. D. Q. ou le chloranile de l'estrone et ses isomères, réaction dans laquelle l'intermédiaire postulé est un cation benzylique [(5), (7)].

Nos résultats sont à rapprocher de ceux obtenus lors de l'étude de réarrangements spinaux (8) dans l'acide fluorhydrique. Dans ces milieux, à basse température, la protonation est irréversible (9), les carbocations formés évoluant vers la position la plus stable.

Plus généralement, l'utilisation de tels milieux, plutôt que les acides classiques, doit permettre de réaliser des isomérisations sélectives, ne conduisant pas nécessairement aux oléfines les plus stables.

(*) Séance du 21 février 1972.

(1) D. Banes, J. Carol et E. O. Haenni, *J. Biol. Chem.*, 187, 1950, p. 557.
(2) D. Banes et J. Carol, *J. Biol. Chem.*, 204, 1953, p. 509.
(3) J. P. Gesson, J. C. Jacquesy et R. Jacquesy, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 4733.
(4) Nous ne considérerons ici que l'ion carbonium résultant de la protonation de la double liaison, les autres protonations pouvant avoir lieu sur le substrat étant réversibles, même à basse température.
(5) L. Re, Brevet français Fr I 488.940.
(6) W. H. W. Lunn et E. Farkas, *Tetrahedron*, 24, 1968, p. 6773.
(7) W. Brown, J. W. A. Findlay et A. B. Turner, *Chem. Comm.*, 1968, p. 10.
(8) J. Wagnon, J. C. Jacquesy et J. Levisalles, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 670.
(9) J. P. Berthelot et J. Levisalles, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 1888.

Laboratoire de Chimie XII,
Groupe de Recherches sur la Catalyse en Chimie organique,
Faculté des Sciences,
avenue du Recteur-Pineau,
86-Poitiers, Vienne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le mécanisme de la réduction des alcoylidène-cyanacétate et -malononitrile par les réactifs organomagnésiens.* Note (*) de MM. **Daniel Cabaret, Georges Pertuisot** et **Zoltan Welvart**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La réduction des tert. butyl-4 cyclohexylidène malononitrile et cyanacétate par les réactifs organomagnésiens conduit à une même proportion de composés *cis* et *trans*, ce qui permet d'admettre que les deux réactions impliquent le même mécanisme.

En étudiant l'induction asymétrique de la réduction des alcoylidène malonate et malononitrile par un réactif organomagnésien chiral, nous avons montré, en accord avec des hypothèses antérieures ([1]) que la réduction de ces deux composés s'effectuait par deux mécanismes très différents [([2]), ([3])].

— par un mécanisme non cyclique dans le cas du malononitrile;

— par un mécanisme cyclique à huit centres dans le cas du malonate.

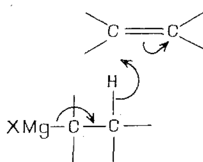


Schéma 1

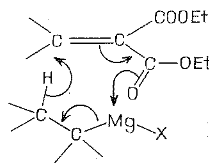
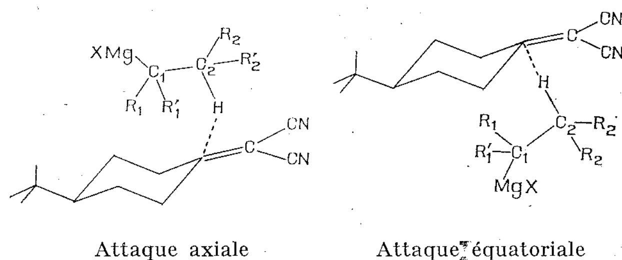


Schéma 2

Ces deux mécanismes ont des conséquences stéréochimiques très différentes dues au fait que dans un cas, le magnésien est orienté vers l'ester avec lequel il peut se complexer (*schéma* 2) tandis que dans l'autre cas, l'orientation du magnésien est opposée, ceci à cause des facteurs de répulsion polaires (*schéma* 1).

A priori, en ce qui concerne la réduction de l'alcoylidène cyanacétate, on ne pouvait pas savoir si la réduction a lieu par le seul mécanisme non cyclique précédemment proposé [([4]), ([5])], ou avec la participation concommittante du mécanisme cyclique à huit centres. Pour répondre à cette question, nous avons examiné la stéréochimie de la réduction du *tert.*-butyl-4 cyclohexylidène malononitrile, et l'avons comparée à celle connue du cyanacétate correspondant ([4]). En effet, les résultats stéréochimiques doivent être trés différents selon le mécanisme cyclique ou non cyclique de la réduction.

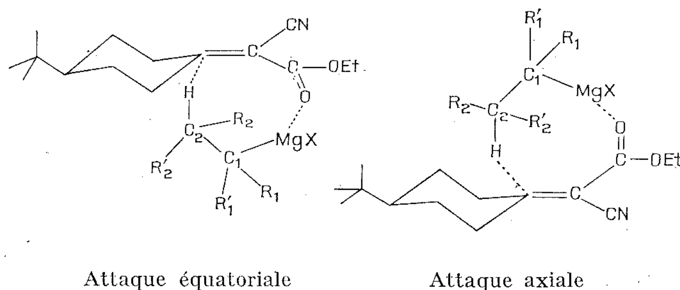
Dans l'état de transition non cyclique, du fait que les réactifs sont orientés par les facteurs polaires, le carbone 1 du réactif organomagnésien sur lequel se développe une charge négative dans l'état de transition doit être le plus éloigné possible de la fonction nitrile riche en électrons. Une telle orientation représentée par le schéma 3 montre la proximité du carbone 1 et du cycle cyclohexanique et bien que pour l'attaque axiale et l'attaque équatoriale les interactions soient de nature différente [6], dans les deux cas l'encombrement des substituants du carbone 1, R_1 et R'_1, doit jouer un rôle notable sur le déroulement stérique de la réaction.



Attaque axiale Attaque équatoriale

Schéma 3

Par contre, si nous envisageons la réduction de l'alcoylidène cyanacétate par un mécanisme cyclique à huit centres, d'après les arguments invoqués précédemment, les états de transition peuvent être représentés selon le schéma 4.



Attaque équatoriale Attaque axiale

Schéma 4

Ces schémas indiquent que pour un tel mécanisme les substituants du carbone 1 sont suffisamment loin de la molécule pour ne pas avoir d'influence sur le cours stéréochimique de la réduction, et la stéréochimie de cette réduction serait notablement différente de celle du dinitrile, en fonction des

substituants du carbone 1 du réactif organomagnésien. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

R de RMgCl	*tert.*-butyl	*i*-propyl	cyclohexyl
4-tert-butylcyclohexylidène =C(CN)(COOEt) (*)	41/59	27/73	33/67
4-tert-butylcyclohexylidène =C(CN)(CN)	38/62	28/72	38/62

(*) *Voir* (4).

On voit qu'aux erreurs expérimentales près, la stéréochimie de la réduction des deux composés est identique. Ces résultats permettent d'exclure la participation notable d'un mécanisme cyclique à huit centres lors de la réduction de l'alcoylidène cyanacétate. Par conséquent, nous pouvons conclure que la réduction de l'alcoylidène cyanacétate comme celle de l'alcoylidène malononitrile s'effectue par un mécanisme non cyclique avec orientation polaire des réactifs dans l'état de transition.

(*) Séance du 21 février 1972.

(1) G. A. Holmberg, E. Virtanen et T. Backstrom, *Acta Chem. Scand.*, 23, 1969, p. 1304.

(2) D. Cabaret et Z. Welvart, *Chem. Comm.*, 1970, p. 1064.

(3) D. Cabaret et Z. Welvart, *Bull. Soc. chim.* (à paraître).

(4) C. Amsterdamsky, G. Chauvière et Z. Welvart, *Bull. Soc. chim.*, 1968, p. 4859. Dans ce travail, certains arguments suggéraient déjà l'importance du mécanisme non cylique. Cependant l'induction asymétrique observée lors de la réduction du malonate reposait le problème.

(5) D. Cabaret, G. Chauvière et Z. Welvart, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 549.

(6) M. Cherest et H. Felkin, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 2205.

Groupe de Recherches n° 12,
C. N. R. S.,
B. P. 28,
94-*Thiais, Val-de-Marne.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Obtention d'amines alléniques primaires.*

Note (*) de MM. **Jean-Pierre Dulcère**, **Bernard Ragonnet**, **Maurice Santelli** et **Marcel Bertrand**, présentée par M. Henri Normant.

Deux méthodes classiques d'obtention d'amines primaires ont été appliquées à la synthèse d'amines β-alléniques primaires.

Elles ont permis d'obtenir huit amines dont les propriétés spectrales sont brièvement résumées.

La réduction des azido-énynes par $LiAlH_4$ (1) ne pouvant être utilisée pour la synthèse des amines β-alléniques ramifiées, nous avons été amenés à rechercher d'autres voies d'accès à ces composés. Nous exposons ici quelques résultats obtenus en faisant appel à deux réactions bien connues pour donner des amines primaires : la réduction des oximes et la réaction de Gabriel.

Les réactifs nécessaires (tosylates β-alléniques ou oximes de cétones β-alléniques peuvent être aisément préparés suivant le schéma 1.

Avec

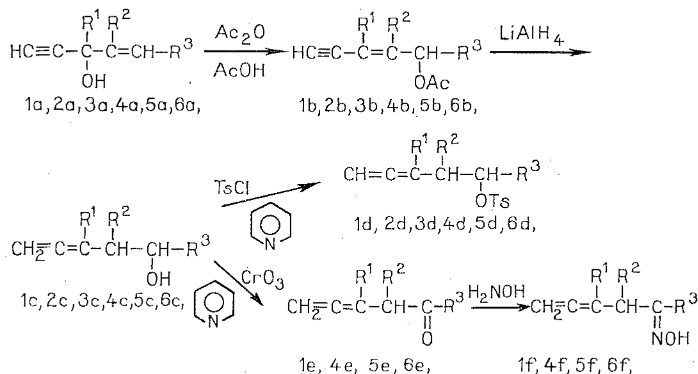


Schéma 1

$R^1 = R^2 = H$, $R^3 = CH_3$ (**1** *a, b, c, d, e, f*); $R^1 = CH_3$, $R^2 = R^3 = H$ (**2** *a, b, c, d, e*);
$R^1 = R^2 = CH_3$, $R^3 = H$ (**3** *a, b, c, d*); $R^1 = R^2 = R^3 = CH_3$ (**4** *a, b, c, d, e, f*);
R^1 et R^2 = —CH_2—$(CH_2)_2$—CH_2—, $R^3 = CH_3$ (**5** *a, b, c, d, e, f*);
$R^1 = CH_3$, $R^2 = R^3$ = —CH_2—$(CH_2)_2$—CH_2— (**6** *a, b, c, d, e, f*).

Les alcools primaires **2** *c* et **3** *c* oxydés par CrO_3 donnent un mélange d'aldéhyde et d'acide β-allénique dans lequel ce dernier prédomine.

a. Méthode de Gabriel. — La méthode de Gabriel modifiée par Sheehan et Bolhofer (2) est applicable aux tosylates β-alléniques. On obtient aisément des amines primaires avec un rendement global voisin de 60 % (*schéma* 2).

Deux échecs ont néanmoins été enregistrés avec les tosylates cycliques **5** *d* et **6** *d* qui n'ont pas réagi avec le phtalimide potassé. L'encombrement stérique du carbone fonctionnel rend vraisemblablement difficile l'attaque par un réactif aussi volumineux que l'anion phtalimide.

Par contre, la préparation des amines γ-alléniques est possible par ce procédé. Ainsi l'amine γ-allénique **7** *g* peut être obtenue en traitant le tosylate γ-allénique correspondant **7** *d* [3] (*schéma* 2).

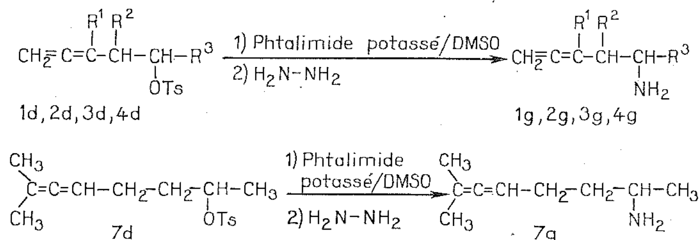


Schéma 2

b. RÉDUCTION DES OXIMES. — La réduction des oximes par l'alane, obtenu en faisant réagir 3 moles de $LiAlH_4$ sur une mole de $AlCl_3$ [4] conduit quantitativement aux amines alléniques (*schéma* 3) alors que leur réduction par $LiAlH_4$ au reflux de l'éther ou même du THF n'est généralement pas possible. Le seul résultat positif concerne l'oxime **6** *f* qui est réduite en amine **6** *g trans*, alors que la réduction par l'alane donne uniquement l'isomère *cis* (*schéma* 3). Ce résultat d'un réel intérêt sur le plan synthétique est en accord avec des observations relatives à la réduction des oximes de cyclohexanones substituées [5].

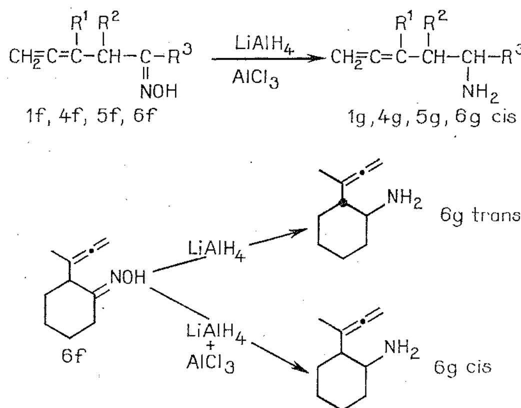


Schéma 3

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET DONNÉES SPECTRALES DES AMINES ALLÉNIQUES. — Les propriétés physiques des amines **1** *g*, **2** *g* et **3** *g* ont été publiées [6]. Celles des amines **4** *g*, **5** *g*, **6** *g cis* et *trans* et **7** *g* sont rassemblées dans le tableau.

		É (°C/mmHg)	RMN (en parties par million, référence interne TMS) H_a	H_b	H_c	H_d	H_e	H_f
4g		46/4	4,47 Multiplet J_{ab} = 3 Hz J_{ac} = 1,8 Hz	1,63 Triplet J_{ab} = 3 Hz	–	0,92 Doublet J_{cd} = 6,2 Hz	2,78 Quintuplet J_{ef} = J_{ec} = 6 Hz	1,02 Doublet J_{fe} = 6 Hz
5g		51/0,4	4,48 Multiplet J_{ab} = $(J_{ae})_{ax}$ = 3,2 Hz $(J_{ae})_{éq}$ = 1,3 Hz	–	2,92 Quintuplet J_{cd} = 6 Hz = J_{cb}	1,02 Doublet J_{cd} = 6 Hz	–	–
6g	*cis*	48/0,3	4,42 Quintuplet J_{ab} = J_{ac} = 3 Hz	1,60 Triplet J_{ab} = 3 Hz	3,02 Massif largeur à mi-hauteur = 7 Hz	–	–	–
	trans	51/0,4	4,62 Quadruplet dédoublé J_{ab} = 3,2 Hz J_{ac} = 1,0 Hz	1,72 Triplet J_{ab} = 3,2 Hz	3,30 Massif largeur à mi-hauteur = 16 Hz	– –	– –	– –
7g		60/6	1,60 Doublet J_{ab} = 2,7 Hz	4,75 Septuplet détriplé	–	–	2,78 Quadruplet détriplé J_{ed} = J_{ef} = 6,0 Hz	0,96 Doublet J_{ef} = 6,0 Hz

On note en infrarouge les bandes caractéristiques attribuables à la fonction amine primaire ([6]) et à l'enchaînement allénique

$$\nu_{NH} = 3\,390\text{-}3\,300\ \text{cm}^{-1}\ (F), \qquad \delta_{NH}\ \text{de}\ 1590\ \text{à}\ 1600\ \text{cm}^{-1}\ (F),$$
$$\nu_{as}\,(C{=}C{=}CH_2)\ \text{à}\ 1960\ \text{cm}^{-1}\ (F) \quad \text{et} \quad W\,({=}C{=}CH_2)\ \text{à}\ 850\ \text{cm}^{-1}\ (FF).$$

Ce même tableau résume également les données RMN relatives aux amines **4** *g*, **5** *g*, **6** *g cis* et *trans*, et **7** *g*.

L'ensemble des trois méthodes maintenant disponibles devrait permettre de solutionner les problèmes posés par la synthèse d'amines α ou β-alléniques primaires diversement substituées.

(*) Séance du 31 janvier 1972.

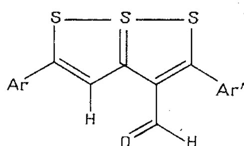
([1]) J. P. Dulcère, M. Santelli et M. Bertrand, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 585.
([2]) J. C. Sheehan et W. A. Bolhoffer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 2786.
([3]) B. Ragonnet *Thèse de Spécialité*, Marseille, 1971.
([4]) M. N. Rerick, C. H. Trottier, R. A. Daignault et J. D. Defoe, *Tetrahedron letters*, 1963, p. 629.
([5]) E. L. Eliel, *Rec. Chem. Progr.*, 22, 1961, p. 130.
([6]) C. N. R. Rao, *Chemical Applications of infrared spectroscopy*, Ed. Academic Press, 1963, p. 247.

Laboratoire
de Synthèse organique A,
Faculté des Sciences,
Aix-Marseille,
place Victor-Hugo,
13-*Marseille,*
Bouches-du-Rhône.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Deutérioformylation de diaryl-2.5 trithia-1.6.6 a* S^{IV} *pentalènes et conversion des aldéhydes résultants en aryl-3 (aryl-5 dithiole-1.2 ylidène-3)-2 deutério-1 oxo-3 propanals. Spectres de RMN.* Note (*) de MM. **Jean Bignebat** et **Hervé Quiniou**, présentée par M. Henri Normant.

La deutérioformylation de diaryl-2.5 trithia-1.6.6 *a* S^{IV} pentalènes conduit aux trithiapentalène-deutériocarbaldéhydes-3 convertibles, par l'intermédiaire d'acétate mercurique ou d'acide peracétique, en aryl-3 (aryl-5 dithiole-1.2 ylidène-3)-2 deutério-1 oxo-3 propanals. La comparaison des spectres de RMN de ces composés à ceux de leurs homologues respectifs non deutériés permet de différencier les signaux des hydrogènes trithiapentalénique et aldéhydique, de préciser l'attribution des signaux des dithiolylidène-2 oxo-3 propanals présents sous deux formes isomères.

A. Diaryl-2.5 trithia-1.6.6 *a* S^{IV} pentalène deutériocarbaldéhydes-3. — Dans deux Notes antérieures, nous décrivions, entre autres, les réactions de formylation du bis (*p*-tolyl)-2.5 trithia-1.6.6 *a* S^{IV} pentalène ([1]) et du *p*-anisyl-2 phényl-5 trithia-1.6.6 *a* S^{IV} pentalène ([2]). Les aldéhydes obtenus présentent la structure (I) :

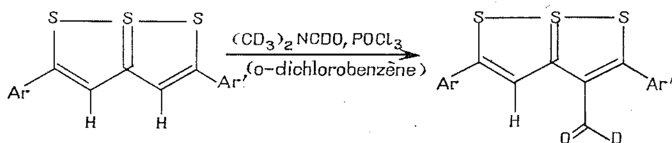


(I)

(I *a*) Ar = Ar' = *p*-$CH_3C_6H_4$;
(I *b*) Ar = C_6H_5, Ar' = *p*-$CH_3OC_6H_4$.

Sur les spectres de RMN, nous relevons deux signaux situés vers $9\text{-}10.10^{-6}$ attribuables à l'hydrogène aldéhydique et à l'hydrogène directement lié au squelette trithiapentalénique en position 4.

En vue de distinguer ces deux signaux, nous avons préparé les homologues deutériés (II) des composés (I) en utilisant le diméthylformamide-d_7, le mode opératoire étant par ailleurs identique à celui déjà indiqué ([2]) :



(II)

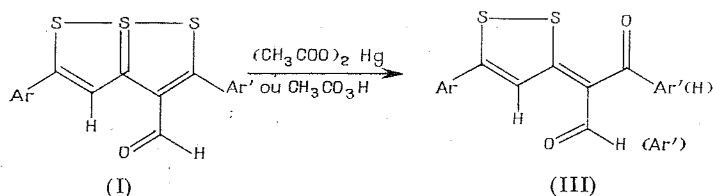
(II *a*) Ar = Ar' = *p*-$CH_3C_6H_4$;
(II *b*) Ar = C_6H_5, Ar' = *p*-$CH_3OC_6H_4$.

TABLEAU I

Composés		(I *a*)	(II *a*)	(I *b*)	(II *b*)
Déplacements chimiques (10^{-6}) ($CDCl_3$)	H aldéhydique	9,94	–	9,84	–
	H trithiapentalénique	10,03	10,05	10,04	10,04

Le signal situé vers les champs forts disparaît sur les spectres des composés (II) et peut donc être attribué au proton aldéhydique (tableau I).

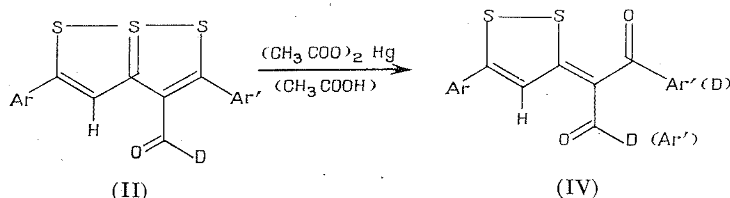
B. ARYL-3 (ARYL-5 DITHIOLE-1.2 YLIDÈNE-3)-2 DEUTÉRIO-1 OXO-3 PROPANALS. — Nous avons déjà décrit ([3]) la préparation des composés (III) par plusieurs voies différentes. Ces composés sont accessibles, notamment, à partir des aldéhydes (I) que l'on traite, soit par l'acétate mercurique dans l'acide acétique, soit par l'acide peracétique dans l'acétone :



(III *a*) Ar = Ar′ = *p*-$CH_3C_6H_4$;
(III *b*) Ar = C_6H_5, Ar′ = *p*-$CH_3OC_6H_4$;
(III *c*) Ar = *p*-$CH_3OC_6H_4$, Ar′ = C_6H_5.

Nous avons déjà mentionné ([3]) que les spectres de RMN de (III) font apparaître, dans la région des $9\text{-}10.10^{-6}$, quatre signaux sans couplage apparent et les avons attribués à la présence d'un couple d'isomères.

Pour préciser l'attribution de ces signaux, nous avons converti les trithiapentalène-deutériocarbaldéhydes (II) en cétoaldéhydes (IV) :

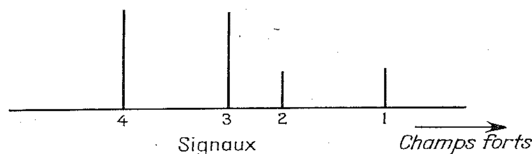


(IV *a*) Ar = Ar′ = *p*-$CH_3C_6H_4$;
(IV *b*) Ar = C_6H_5, Ar′ = *p*-$CH_3OC_6H_4$;
(IV *c*) Ar = *p*-$CH_3OC_6H_4$, Ar′ = C_6H_5.

Les déplacements chimiques des signaux des hydrogènes dithiolique et aldéhydique sont réunis dans le tableau II où l'on peut comparer les deutériocétoaldéhydes (IV) avec leurs homologues (III) :

TABLEAU II

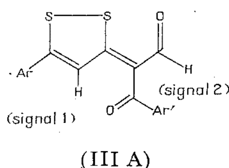
Composés		(III *a*)	(IV *a*)	(III *b*)	(IV *b*)	(III *c*)	(IV *c*)
Déplacements chimiques (10^{-6}) ($CDCl_3$)	Signal 1...	9,33	9,32	9,26	9,21	9,40	9,38
	» 2...	9,56	–	9,63	–	9,57	–
	» 3...	9,70	9,69	9,73	9,70	9,67	9,67
	» 4...	9,83	–	9,91	–	9,83	–



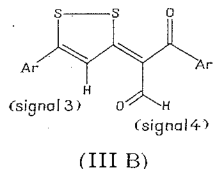
En allant des champs forts vers les champs faibles, les signaux 1 et 3 peuvent donc être attribués à l'hydrogène dithiolique et les signaux 2 et 4 à l'hydrogène aldéhydique car ces derniers disparaissent dans les spectres des composés (IV).

D'autre part, l'examen de l'intensité des pics montre que les signaux 1 et 2 appartiennent conjointement à l'une des structures (30 à 40 %) et les signaux 3 et 4 à l'autre structure isomère (70 à 60 %).

En ce qui concerne les deux signaux relatifs aux hydrogènes aldéhydiques, il semble normal d'attribuer le signal 2 à l'hydrogène aldéhydique de la forme (III A) et le signal 4 à celui de la forme (III B) :

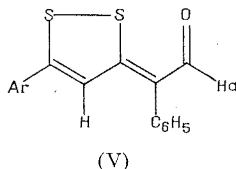


(III A)



(III B)

En effet, on peut rapprocher le déplacement chimique du signal 2 de celui relevé dans le spectre du composé (V) décrit par Klingsberg [4] :



(V)

Ar = C_6H_5, δ Ha = $9{,}45.10^{-6}$,
Ar = *p*-$CH_3OC_6H_4$, δ Ha = $9{,}32.10^{-6}$.

Par ailleurs, le signal 4 a un déplacement chimique voisin de celui de l'hydrogène aldéhydique des trithiapentalène-carbaldéhydes (I) entre 9,8 et 10.10^{-6}.

Les autres attributions découlent des précédentes.

Les composés deutériés (II) et (IV) ont le même aspect, le même point de fusion et sont obtenus avec les mêmes rendements que leurs correspondants hydrogénés (I) et (II) respectivement. Sur les spectres des composés (II) et (IV) les signaux aldéhydiques disparaissent totalement : les deutériations s'effectuent donc à 100 %. La position des autres signaux est très peu modifiée par rapport aux spectres de (I) et de (III).

(*) Séance du 14 février 1972.

(1) J. Bignebat et H. Quiniou, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 180.
(2) J. Bignebat et H. Quiniou, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1129.
(3) J. Bignebat et H. Quiniou, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 83.
(4) E. Klingsberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 3244.

Laboratoire de Chimie organique 2,
U. E. R. de Chimie,
38, *boulevard Michelet,*
44-*Nantes, Loire-Atlantique.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Allophanates et biurets dérivés de la diméthyl*-3.5 *trioxo*-2.4.6 *perhydro-oxadiazine*-1.3.5. Note (*) de MM. **André Étienne** et **Bernard Bonte**, présentée par M. Henri Normant.

Préparation de la diméthyl-3.5 trioxo-2.4.6 perhydro-oxadiazine-1.3.5 par réaction du dioxyde de carbone sur l'isocyanate de méthyle en présence de diphénols (hydroquinone, anthrahydroquinone, etc.) ou de tributylphosphine comme activeurs. L'oxadiazinone précitée réagit avec les alcools, les phénols, les thiols, les thiophénols, les amines, pour donner des allophanates, des thioallophanates et des biurets divers.

La préparation des bis-méthylcarbamates d'anthrylène-9.10, signalée dans une Note précédente [1], nous a fourni l'occasion d'accéder, d'une manière inattendue, à une oxadiazinone, la diméthyl-3.5 trioxo-2.4.6 perhydro-oxadiazine (**5** *a*), matière première de la préparation de divers allophanates, thioallophanates et biurets.

Ainsi, lorsque l'isocyanate de méthyle (**1**) est mis en présence de l'anthrahydroquinone (**2** *y*) ou de l'aza-2 anthrahydroquinone (**2** *z*), dans le diméthylformamide (DMF) comme solvant, en présence d'une petite quantité de triéthylamine (TEA) et, en atmosphère de dioxyde de carbone (pour éviter la réoxydation par l'air des hydroquinones précédentes en quinones), on obtient, outre les bis-méthylcarbamates d'anthrylènes-9.10 attendus (**3** *y* et **3** *z*), le trimère de l'isocyanate de méthyle (isocyanurate de triméthyle) (**4**) et la diméthyl-3.5 trioxo-2.4.6 perhydro-oxadiazine-1.3.5 (**5** *a*). Ces réactions multiples sont réalisables avec d'autres diphénols, notamment avec l'hydroquinone (**2** *x*), laquelle donne lieu à la formation du bis-méthylcarbamoyloxy-1.4 benzène (**3** *x*) ($C_{10}H_{12}N_2O_4$), F_{inst} 234-235°, non encore connu, du trimère (**4**) et de l'oxadiazinone (**5** *a*).

En réalité, la diméthyl-3.5 trioxo-2.4.6 perhydro-oxadiazine (**5** *a*) ($C_5H_6N_2O_4$), F_{inst} 258°, avait déjà été préparée, en 1927 [2], par un autre procédé, à savoir, la réaction à — 80°, du dioxyde de carbone solide sur l'isocyanate de méthyle, en solution dans l'éther, en présence de triéthylphosphine (TEP) comme catalyseur. Cette méthode de préparation est préférable à celle que nous avons trouvée et nous l'avons adoptée en opérant à — 40°, dans l'éther, avec CO_2 gazeux, et de la tri-*n*-butylphosphine (TBP) convenant mieux que la TEP.

On a constaté que la réaction peut être généralisée à d'autres isocyanates d'alkyles, tels que ceux de méthyle, d'éthyle, de *n*-butyle et d'allyle, pour donner les dialkyl-3.5 trioxo-2.4.6 perhydro-oxadiazines-1.3.5 correspondantes : diéthyl (**5** *b*), ($C_7H_{10}N_2O_4$), F_{inst} 74°; di-*n*-propyl (**5** *c*), $C_9H_{14}N_2O_4$), F_{inst} 95°; di-allyl (**5** *d*), ($C_9H_{10}N_2O_4$), F_{inst} 119° [3].

Il est à noter que cette réaction n'a pas lieu avec l'isocyanate de phényle, C_6H_5NCO, car celui-ci se transforme rapidement en son dimère cyclique, le di-isocyanate de phényle, F_{inst} 176°.

Les oxadiazinones (**5** *a*, **5** *b*, **5** *c* et **5** *d*) permettent d'aboutir à des allophanates d'alkyles et d'aryles ainsi qu'à des biurets, par réaction nucléophile respectivement avec les alcools, les phénols, les thiols, les thiophénols et les amines primaires et secondaires.

Les dérivés les plus caractéristiques de l'oxadiazinone diméthylée (**5** *a*) sont indiqués ci-dessous, tandis que ceux du dérivé di-allylé (**5** *d*) ont déjà été décrits ailleurs ([3]).

$CH_3NCO + CO_2$ (1) + HO-Φ-OH (2) —DMF, TEA→ (4) + (5a) ; CH_3NHCOO-Φ-$OOCNHCH_3$ (3)

x) Φ = ; y) Φ = ; z) Φ =

$2RNCO + CO_2$ —TBP→ (5)

a) $R = CH_3$; b) $R = C_2H_5$; c) $R = n\text{-}C_3H_7$; d) $R = CH_2CH{=}CH_2$

(5a) + HZ (6) ⟶ $CH_3NHCON(CH_3)COZ + CO_2$ (7)

Z = OR(OAr), SR(SAr), NHR(NHAr, NH-hétéro), NRR', N

Les auteurs précités ([2]) ont signalé que l'eau hydrolyse l'oxadiazinone diméthylée (**5** *a*), en diméthylurée et que les alcools méthylique et éthylique, en présence de potasse, fournissent les diméthyl-2.4 allophanates de méthyle et d'éthyle, tandis que l'ammoniac et l'éthylamine, en milieu alcoolique, donnent le diméthyl-1.3 biuret, ainsi que le diméthyl-1.3 éthyl-5 biuret.

Nous avons généralisé les réactions de l'oxadiazinone (**5** *a*) avec les composés peu acides ou basiques possédant un hydrogène libre, HZ, (**6**) et nous avons obtenu divers dérivés des familles indiquées ci-dessus, par ouverture du cycle et libération de dioxyde de carbone.

La méthode générale que nous utilisons consiste à chauffer, au reflux, les réactifs en solution dans le tétrahydrofuranne (THF) avec une petite quantité de triéthylamine (catalyseur), puis à séparer les produits par les moyens habituels.

Avec les alcools (**6**, Z = OR) et les phénols (**6**, Z = OAr), on obtient les diméthyl-2.4 allophanates d'alkyles et d'aryles, $CH_3NHCON(CH_3)CO_2R$ (ou Ar) (**7**, Z = OR ou OAr).

Avec les alcanethiols (**6**, Z = SR) et les arènethiols (**6**, Z = SAr), on isole les diméthyl-2.4 thio-allophanates d'alkyles et d'aryles, $CH_3NHCON(CH_3)COSR$ (ou Ar) (**7**, Z = SR et SAr).

Les amines primaires aliphatiques, aromatiques et hétérocycliques (**6**, Z = NHR, NHAr et NH-hétérocycle) fournissent des diméthyl-1.3 biurets substitués en 5 par les groupements sus-indiqués (**7**, Z = NHR, NHAr et NH-hétérocycle). Les amines secondaires aliphatiques (**6**, Z = NRR′) donnent les diméthyl-1.3 biurets disubstitués en 5 correspondants (**7**, Z = NRR′), tandis que les amines secondaires hétérocycliques (**6**, Z = N⌒) fournissent des diméthyl-1.3 urées substituées en 3 par un hétérocycle azoté N-carbonylé (**7**, Z = N⌒).

On constate grossièrement que la réaction est d'autant plus facile que les amines sont plus basiques et que, pour celles dont la basicité est assez forte (pKa > 9), l'emploi de la TEA n'est pas utile, ce catalyseur n'étant efficace que pour les amines faibles; avec ces dernières, il est même nécessaire d'opérer dans un solvant plus polaire que le THF, tel que l'acétonitrile (cas de l'aniline, par exemple) pour effectuer la transformation.

Pour mémoire, signalons que d'autres dérivés aminés, tels que les oximes, (R) R′C=NOH, les amidines, $RC(=NH)NH_2$, les guanidines, $RNHC(=NH)NH_2$, donnent aussi les mêmes réactions que les amines.

Certains de ces biurets possèdent des propriétés herbicides sélectives. Un nombre important de dérivés des séries précitées ont été préparés. Toutefois, nous ne signalerons ici que quelques-uns de ces produits, les autres devant être mentionnés dans d'autres publications.

Description de quelques dérivés de l'oxadiazinone (5 *a*).

Diméthyl-2.4 allophanates d'alcools et de phénols :

Méthyle ($C_5H_{10}N_2O_3$), $É_{22}$ 112-114°, F_{inst} 47°; $É_{15}$ 104-105° [2], F 47° [2].
Éthyle ($C_6H_{12}N_2O_3$), $É_{22}$ 114-115°; $É_{10}$ 105-106° [2].
i-propyle ($C_7H_{14}N_2O_3$), $É_1$ 72-74°.
Chloréthyle ($C_6H_{11}ClN_2O_3$), $É_1$ 108-110°.
Phényle ($C_{10}H_{12}N_2O_3$), F_{inst} 87°.
Chloro-4 phényle ($C_{10}H_{11}ClN_2O_3$), F_{inst} 107-108°.
Trichloro-2.4.5 phényle ($C_{10}H_9Cl_3N_2O_3$), F_{inst} 127°.
Quinolyle-8 ($C_{13}H_{13}N_3O_3$), F_{inst} 138°.

Diméthyl-2.4 thio-allophanates de thiols :

n-butyle ($C_8H_{16}N_2O_2S$), $É_{0,5}$ 100-102°, F_{inst} 47°.
(Diméthyl-2.4 allophanoyloxy)-2 éthyle [4] ($C_{10}H_{18}N_4O_5S$), F_{inst} 132°.
(Diméthyl-2.4 allophanoylthio)-2 éthyle [4] ($C_{10}H_{18}N_4O_4S_2$), F_{inst} 200°.
Chloro-4 phényle ($C_{10}H_{11}ClN_2O_2S$), F_{inst} 104-105°.
Trichloro-2.4.5 phényle ($C_{10}H_9Cl_3N_2O_2S$), F_{inst} 130°.

Diméthyl-1.3 *biurets substitués en* 5 :

Méthyl-5 ($C_5H_{11}N_3O_2$), F_{inst} 127°.
Éthyl-5 ($C_6H_{13}N_3O_2$), F_{inst} 72°; F 78° (²).
Chloréthyl-5 ($C_6H_{12}ClN_3O_2$), F 106°.
Allyl-5 ($C_7H_{13}N_3O_2$), $É_{0,5}$ 135°.
Benzyl-5 ($C_{11}H_{15}N_3O_2$), F_{inst} 120°.
Cyclohexyl-5 ($C_{10}H_{19}N_3O_2$), F_{inst} 108°.
Phényl-5 ($C_{10}H_{13}N_3O_2$), F_{inst} 94° (⁵).
(Pyridyl-2)-5 ($C_9H_{12}N_4O_2$), F_{inst} 112°.
(Thiazolyl-2)-5 ($C_7H_{10}N_4O_2S$), F_{inst} 171°.
Imino-2 éthyl-5 ($C_6H_{12}N_4O_2$), F_{inst} 128°.

Diméthyl-1.3 *urées substituées en* 3 *par un hétérocycle azoté N-carbonylé :*
Pyrrolidinylcarbonyl-3 ($C_8H_{15}N_3O_2$), $É_{0,6}$ 154-156°.
Pipéridinocarbonyl-3 ($C_9H_{17}N_3O_2$), $É_{0,5}$ 138-140°.

(*) Séance du 21 février 1972.

(1) A. Étienne et B. Bonte, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1140.

(2) K. H. Slotta et R. Tschesche, *Chem. Ber.*, 60, 1927, p. 295.

(3) La diallyl-3.5 trioxo-2.4.6 perhydro-oxadiazine-1.3.5 et ses dérivés ont déjà fait l'objet d'une autre publication : A. Étienne, B. Bonte et B. Druet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 242.

(4) Produits obtenus respectivement avec le monothioglycol et le dithioglycol.

(5) Produit obtenu dans l'acétonitrile comme solvant. Ce composé a déjà été préparé au moyen de la diméthyl-1.3 urée et de l'isocyanate de phényle, sans indication du point de fusion, par P. L. Salzberg, Brevet américain n° 3.189.431 (du 15 juin 1965).

Conservatoire National
des Arts et Métiers,
Laboratoire de Chimie industrielle,
292, *rue Saint-Martin,*
75-*Paris*, 3e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Une méthode générale de synthèse des γ-cétoaldéhydes à fonction cétonique protégée.* Note (*) de MM. **Éric Brown**, **Joël Touet** et Mlle **Évelyne Guilmet**, présentée par M. Henri Normant.

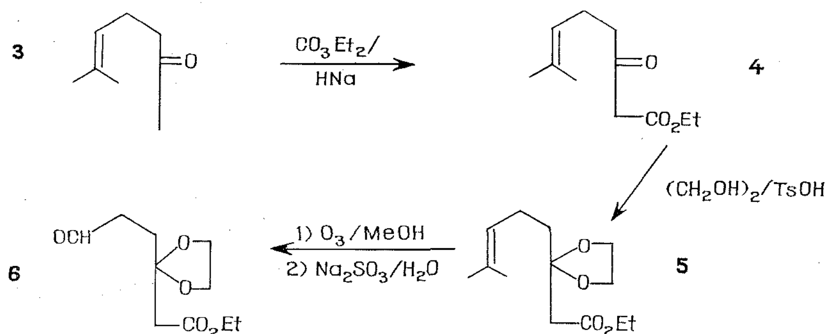
On décrit une méthode générale de préparation des éthylènedioxy-4.4 aldéhydes qui constituent pratiquement une classe nouvelle de composés. Ceux-ci sont obtenus avec de bons rendements et en quelques étapes à partir de la méthyl-6 heptène-5 one-2 du commerce.

A titre de réactions modèles relatives à la synthèse totale de la carpaïne et de la cassine, nous avons synthétisé récemment divers alcoyl-2.6 pipéridinols-3 simples du type **1** ($R = CH_3$), ainsi qu'un alcaloïde de la cigüe, la *pseudo*-conhydrine **1** ($R = n - C_3H_7$, $R' = H$) [(1), (2)].

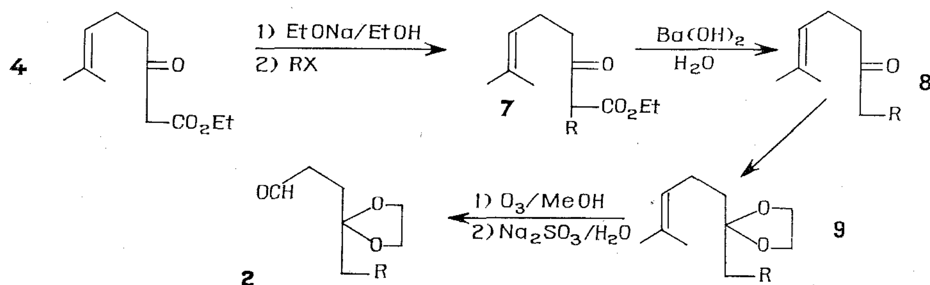


Ces corps ont été préparés en trois étapes à partir des aldéhydes **2** ($R = CH_3$) et **2** ($R = n$-C_3H_7), qui sont parmi les très rares exemples connus de *γ-cétoaldéhydes à fonction cétonique protégée* [(3) à (6)] et qui constituent donc pratiquement une classe nouvelle de composés. Afin de pouvoir réaliser ultérieurement la synthèse des alcaloïdes cités plus haut, nous avons donc été amenés à mettre au point une méthode générale de préparation des γ-cétoaldéhydes à fonction cétonique protégée. Nous décrivons ci-après les résultats que nous avons obtenus, car il est probable que ces intermédiaires bifonctionnels se révèleront utiles dans divers domaines de la synthèse organique.

1. Par condensation du carbonate d'éthyle sur la méthyl-6 heptène-5 one-2 **3** du commerce, en présence d'hydrure de sodium, on obtient un β-cétoester unique **4**, en accord avec la littérature (7). Ce dernier, traité par l'éthylène-glycol dans le benzène en présence d'acide *para*-toluène sulfonique, fournit le dioxolanne **5** ($É_{0,07}$ 110°, Rdt 66,6 %). Ce dernier est ozonolysé dans le méthanol et après destruction de l'ozonide par Na_2SO_3, on isole le γ-cétoaldéhyde à fonction cétonique protégée **6** ($É_{0,04}$ 55°, Rdt 52,6 %) qui possède également une fonction ester et qui pourrait se révéler un intermédiaire utile en synthèse.



2. Le β-cétoester **4** a ensuite été utilisé pour préparer divers γ-éthylène-dioxyaldéhydes analogues de **6**. Ainsi, l'énolate de **4** a été alcoylé par divers halogénures d'alcoyle réactifs du type R-X, conduisant aux inter-

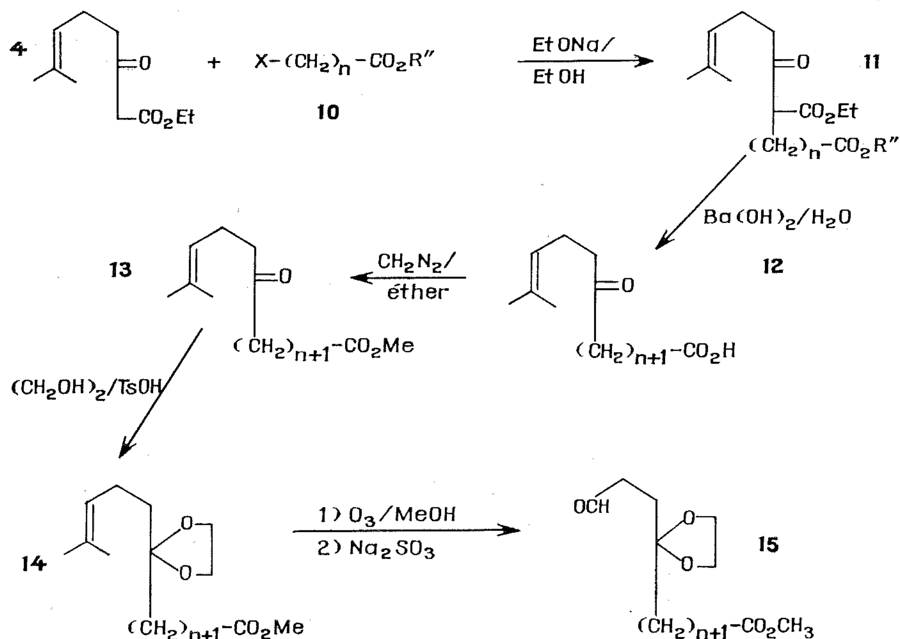


médiaires **7**. La cétone γ, δ-éthylénique **8** est obtenue par saponification du β-cétoester **7** au moyen de baryte aqueuse. Par ozonolyse du dioxolanne **9** (aisément accessible à partir de **8** et d'éthylèneglycol), on isole le γ-cétoaldéhyde à fonction cétonique protégée **2**. Le tableau I résume les résultats obtenus avec cette série de composés.

TABLEAU I

	Constante physiques (Rendements)			
R-X	**7**	**8**	**9**	**2**
$C_6H_5CH_2Br$..........	$É_{0,04}$ 138-140° (76,7 %)	$É_{0,04}$ 110-113° (71 %)	$É_{0,03}$ 138° (72 %)	$É_{0,05}$ 80° (57,6 %)
$CH_3-(CH_2)_3-I$........	$É_{0,03}$ 120° (68 %)	$É_{0,06}$ 90° (72 %)	$É_{0,04}$ 110° (77 %)	$É_{0,03}$ 70° (79,4 %)
$(CH_3)_2CH-Br$.........	$É_{0,03}$ 80-82° (69 %)	$É_{0,03}$ 60° (86 %)	$É_{0,04}$ 72-74° (98 %)	$É_{0,04}$ 60-65° (60 %)

3. Si l'halogénure R-X utilisé est un α ou β-haloester X-$(CH_2)_n$-CO_2R'' **10**, l'éthylènedioxy-4.4 aldéhyde **2** correspondant est obtenu de la façon suivante :



Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau II.

TABLEAU II

X-$(CH_2)_n$-CO_2R'' **10**	Constantes physiques (Rendements) **11**	**12**	**13**	**14**	**15**
X = Br, n = 1, R″ = Et	$É_{0,04}$ 120-125° (70 %)	F 51-53° (CCl_4) (97 %)	$É_{0,05}$ 105° (93 %)	$É_{0,04}$ 110-112° (85 %)	$É_{0,05}$ 70-72° (75 %)
X = Cl, n = 2, R″ = Me	$É_{0,04}$ 136-140° (50 %)	F 35-38° (CCl_4) (92 %)	$É_{0,04}$ 70° (62 %)	$É_{0,04}$ 70° (73 %)	$É_{0,04}$ 80° (40 %)

Des analyses élémentaires correctes et des spectres infrarouges et de RMN satisfaisants ont été obtenus pour les composés nouveaux **2**, **5**, **6**, **7**, **8**, **9**, **11**, **12**, **13**, **14** et **15** décrits dans la présente Note. Tous les liquides ont été purifiés par distillation moléculaire.

(*) Séance du 21 février 1972.

(1) E. Brown, R. Dhal et J. Lavoue, *Tetrahedron Letters*, 1971, (16), p. 1055.

([2]) E. Brown, R. Dhal et J. Lavoue, *Tetrahedron Letters*, 1971, (29), p. 2767.
([3]) E. Brown, R. Dhal et J. Lavoue, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 958.
([4]) J. A. Edwards, V. Schwarz, J. Fajkos, M. L. Maddox et J. H. Fried, *Chem. Comm.*, 1971, p. 292.
([5]) O. P. Vig, J. C. Kapur, C. K. Khurana et B. Vig, *J. Indian Chem. Soc.*, 46 (6), 1969, p. 505.
([6]) O. P. Vig, K. L. Matta, S. M. Bhatia et R. Anand, *J. Indian Chem. Soc.*, 8 (2), 1970, p. 107-108.
([7]) M. S. Schechter, N. Green et F. B. Laforge, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 3165.

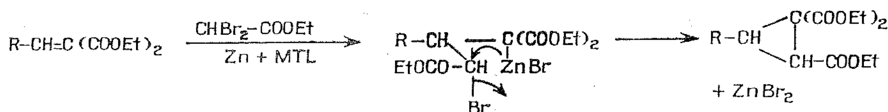
Laboratoire de Synthèse organique,
C. S. U.,
Centre Universitaire,
route de Laval,
72-Le Mans, Sarthe.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la réaction de Reformatsky entre les alcoylidènes malonates d'éthyle et les polyhalogéno-acétates d'éthyle.* Note (*) de Mme **Françoise Gaudemar-Bardone** et M. **Marcel Gaudemar**, présentée par M. Henri Normant.

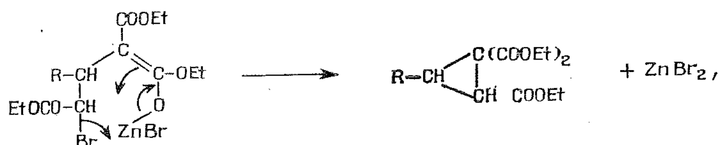
En présence de zinc, au sein du méthylal, le dibromoacétate d'éthyle réagit avec les alcoylidènes malonates d'éthyle pour conduire aux alcoyl-3 triéthoxycarbonyl-1.1.2 cyclopropanes. Dans les mêmes conditions, le trichloroacétate d'éthyle permet d'atteindre les alcoyl-3 chloro-2 triéthoxycarbonyl-1.1.2 cyclopropanes.

Dans une publication précédente (1), nous avions indiqué la préparation des alcoyl-3 tétraéthoxycarbonyl-1.1.2.2 cyclopropanes à partir des alcoylidènes malonates d'éthyle et de l'organozincique ou magnésien issu du dibromomalonate d'éthyle. Nous avons cherché à étendre ce type de réaction au dibromo et au trichloroacétate d'éthyle.

Au sein du méthylal, un mélange d'alcoylidène malonate d'éthyle et de dibromoacétate d'éthyle attaque très rapidement le zinc; toutes opérations terminées, on isole un alcoyl-3 triéthoxycarbonyl-1.1.2 cyclopropane avec un rendement convenable :



Nous préférons représenter l'addition sous la forme 3-4, plutôt que 1-4, car l'écriture est plus simple, le bilan restant le même :

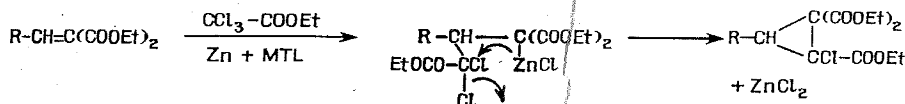


et ceci d'autant plus que la réalité des additions-1.4 peut être mise en doute depuis la publication de travaux récents [(2), (3)].

La réaction décrite a été réalisée sur plusieurs exemples, en une seule étape; la condensation en deux temps, à partir de l'organozincique gem-bromé (préparé au sein du THF vers — 40, — 50°), se solde par un rendement inférieur.

Nous ne décrivons qu'une nouvelle méthode de préparation des alcoyl-3 triéthoxycarbonyl-1.1.2 cyclopropanes, car ces produits sont connus [(4) à (8)]; mais cette méthode est simple et rapide, les alcoylidènes malonates étant très facilement accessibles.

La transposition de la réaction précédente au trichloroacétate d'éthyle, permet d'atteindre les alcoyl-3 chloro-2 triéthoxycarbonyl-1.1.2 cyclopropanes non encore décrits à notre connaissance.



La condensation en deux étapes, à partir de l'organozincique préparé selon J. Villieras ([9]), ne paraît pas améliorer le rendement.

Nos résultats sont groupés dans le tableau.

TABLEAU

R	R—CH<(C(COOEt)₂)(CH—COOEt) Rdt %	$É_{0,05 mm Hg}$	R—CH<(C(COOEt)₂)(CCl—COOEt) Rdt %	$É_{0,05 mm Hg}$
CH_3 (**)	67,30 (*)	100	60,59 (*)	113-115
C_2H_5	54	103	47	115-116
n-C_3H_7	58	107-109	54	120
i-C_3H_7	54	96-99	58	114-115
C_6H_5	46	153	51	160-162

(*) Rendement par la méthode en deux temps.

(**) Nous avons également obtenu ce produit à partir du crotonate d'éthyle et du magnésien issu du dibromomalonate d'éthyle.

Les structures proposées ont été vérifiées par analyse et par spectrographie de RMN. Les spectres semblent indiquer la présence des deux isomères géométriques en quantités inégales, mais l'étude est compliquée par une coalescence prononcée des signaux.

Nous poursuivons nos travaux sur la stéréochimie de ces réactions et leur extension à d'autres systèmes conjugués.

(*) Séance du 21 février 1972.

(1) F. Gaudemar-Bardone et M. Gaudemar, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 4188.
(2) J. F. Normant et M. Bourgain, *Tetrahedron Letters*, 27, 1971, p. 2583.
(3) M. Gaudemar, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1669.
(4) E. Hjelt, *Chem. Ber.*, 17, p. 2833.
(5) F. R. Gross, C. K. Ingold et J. F. Thorpe, *J. Chem. Soc.*, 123, 1923, p. 3342.
(6) W. Haerdi et J. F. Thorpe, *J. Chem. Soc.*, 127, 1925, p. 1237.
(7) R. Giuliano et A. Ermili, *Ann. Chim.* (Italie), 50, 1960, p. 1108.
(8) J. Gosselck, L. Berers et H. Schenk, *Angew. Chim.*, 11, 1966, p. 606.
(9) J. Villieras, B. Castro et N. Ferracutti, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 915.

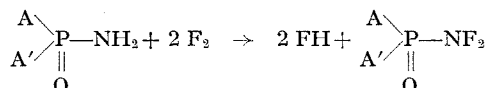
Université de Paris VI,
Laboratoire
de Synthèse organométallique,
Bât. F,
11, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris*, 5e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la fluoruration directe des phosphoramides.* Note (*) de MM. **François Mathey** et **Jean Bensoam** [(1), (2)], présentée par M. Henri Normant.

Les phosphoramides primaires sont fluorés avec un bon rendement à basse température en solution méthanolique aqueuse et en présence d'un tampon. Les N.N-difluorophosphoramides ainsi obtenus sont instables à température ambiante et n'ont pu être isolées. Une attaque acide de ces produits fournit de la difluoramine pure. On a étudié l'influence de la substitution sur l'atome de phosphore.

Divers auteurs ont étudié la fluoruration directe de solutions aqueuses ou organiques, d'urée (3), de carbamates (4), de sulfamides (5).

Nous avons tenté de généraliser ce type de réaction au cas des phosphoramides. La réaction espérée s'écrit :

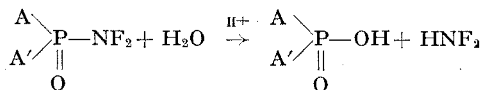


Notons que certains auteurs ont déjà étudié la fluoruration électrochimique de $\underset{\underset{O}{\|}}{P}(NH_2)_3$, mais ils n'ont pu obtenir qu'un mélange complexe de gaz contenant N_2, N_2O, F_2O, NF_3 (6).

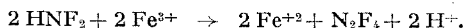
Dès les premiers essais, nous avons constaté qu'il était nécessaire de fixer la température nettement en dessous de 0°C et qu'il n'était pas question de pouvoir isoler ces produits.

Rappelons que les composés $-C(O)-NF_2$ et $-SO_2NF_2$ ont pu être isolés dans certains cas, avec des difficultés assez grandes toutefois.

Pour mettre en évidence les N.N-difluorophosphoramides, nous avons donc fait appel à leur hydrolyse en milieu acide, qui devait, par analogie avec l'hydrolyse des composés $-C(O)-NF_2$ et $-SO_2NF_2$, conduire à la difluoramine HNF_2.



En raison de la faible stabilité et des dangers de manipulation de la difluoramine, nous l'avons transformée en tétrafluorohydrazine N_2F_4 par un des procédés d'oxydation en solution aqueuse mis au point, par exemple, par Rohm et Haas (7),



Les contrôles de pureté et de rendement ont été effectués sur N_2F_4. Mais on sait que l'oxydation de HNF_2, dans ces conditions, est quantitative. Il est, d'autre part, raisonnable de supposer que l'hydrolyse des composés AA′ P (O) NF_2, conduite jusqu'à des températures de l'ordre de 90°C, est également complète. Nous avons donc pu ainsi avoir une idée assez précise des conditions et des rendements des réactions étudiées; ceux-ci sont indiqués dans le tableau.

TABLEAU

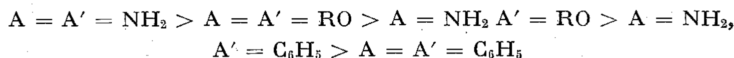
Produit fluoré	Nombre de moles F_2 sur nombre de moles du produit	Température de fluoruration (°C)	Pureté du N_2F_4 obtenu	Rdt N_2F_4 basé sur le produit de départ (%)	Rdt N_2F_4 basé sur le fluor (%)	Remarques
$O=P(NH_2)_3$	3	—35	–	45	30	–
$O=P(NH_2)_3$	4	—35	99,5	106 (*)	53	–
$O=P(NH_2)_3$	6	—35	–	20	7	–
$C_6H_5P(O)(NH_2)_2$	3	—35	–	20	14	–
$CH_3P(O)(NH_2)_2$	3	—35	–	≃0	≃0	([a])
$(C_6H_5)_2P(O)—NH_2$	3	0	–	4	2,5	–
$(C_4H_9O)_2P(O)—NH_2$	2	—35	86	42	42	([b])
$(C_4H_9O)P(O)—(NH_2)_2$	3	—30	–	27	13	–
$O=P(NH_2)_3$	4	—35	75	40	20	([c])

(*) Le rendement est calculé pour la fluoration d'un NH_2.

([a]) On obtient un hydrocarbure fluoré. — ([b]) Pas de tampon acétate. — ([c]) Hydrolyse et oxydation conduites simultanément

La réaction a été généralement conduite dans un mélange d'alcool méthylique et d'eau en présence d'acétate de sodium pour neutraliser l'acide fluorhydrique formé, qui risquerait de provoquer la décomposition de $AA'P(O)—NF_2$. On a pu constater que, dans le cas de $P(O)(NH_2)_3$,

il était possible de fluorer plus de 1 NH_2. D'autre part, en admettant que le mécanisme de la réaction comprend une attaque électrophile du fluor sur le doublet de l'atome d'azote, on pouvait prévoir que, plus les groupements A et A′ seraient donneurs, plus la fluoruration serait aisée. En fait, l'ordre observé est le suivant :



$$A = A' = NH_2 > A = A' = RO > A = NH_2\ A' = RO > A = NH_2,\ A' = C_6H_5 > A = A' = C_6H_5$$

On constate que les prévisions sont, en gros, respectées.

Notons, d'autre part, que, si l'on introduit dans la molécule un groupe alkyle, la réaction suit un cours totalement différent. Il n'est plus possible alors de mettre en évidence la présence de $(A)(A')P(=O)-NF_2$ en quantité notable.

On a constaté également qu'il était possible de réaliser simultanément l'hydrolyse et l'oxydation pour obtenir directement de la tétrafluorohydrazine de pureté moyenne (75 %).

Pour terminer, notons que les composés $(A)(A')P(=O)-NCl_2$ sont plus stables que les composés fluorés analogues mentionnés ici et qu'il est même possible, dans certains cas, de les distiller [8].

Partie expérimentale. — Nous décrivons ci-contre, à titre d'exemple, la fluoruration du phosphorotriamide.

4,75 g de $P(O)(NH_2)_3$ (1/20 mole) en présence de 20 g de CH_3COONa dans 200 ml du mélange eau-méthanol 50-50 sont fluorés par 1/5 mole de fluor (140 cm^3/mn) dilué par de l'argon (400 cm^3/mn) à une température de — 35°C.

Les produits de la réaction sont hydrolysés par 100 ml d'acide sulfurique. On porte la température à 90°C pendant 1 h. Le gaz volatil entraîné par un courant d'hélium est oxydé par une solution 0,2 M de sulfate de fer trivalent et d'ammonium de pH 2. On le fait barboter ensuite dans de la soude 2 N, puis on le sèche sur tamis moléculaire 4 A pour le piéger enfin à — 190°C.

On obtient 2,76 g de N_2F_4 (Rdt 53 % si on suppose que 2 NH_2 sont attaqués).

La pureté du produit contrôlée par chromatographie en phase gazeuse (à 30°C sur tamis moléculaire 13 X) et par infrarouge, est de 99,5 %.

(*) Séance du 28 février 1972.

(1) Collaboration technique de M. Marcel Humilière.

(2) Ce travail a fait l'objet d'une communication préliminaire au 3e Symposium Européen sur la chimie du fluor (Aix-en-Provence, 14-17 septembre 1970).

Il a été réalisé pour le compte de la Société Nationale des Poudres et Explosifs dans le cadre d'un contrat d'étude liant cet organisme à l'I. R. C. H. A.

M. Boileau, Directeur des Recherches à la S. N. P. E. a autorisé la publication de ce travail.

(3) V. GRAKAUSKAS, 140*th National meeting of the American Chem. Soc.*, Chicago, Illinois, 1961; US 1.307.948, 17 septembre 1962; US 1.484.472, 2 mai 1967.

(4) V. GRAKAUSKAS, 3*rd International Fluorine Symposium*, Munich, août 1965; Can. Patent 790.505, 23 juillet 1968.

(5) R. A. WIESBOECK et J. K. RUFF, *Inorg. Chem.*, 4, 1965, p. 123.

(6) A. ENGELBRECHT, E. MAYER et CH. PUPP, *Monatsh*, 95, (3), 1964, p. 633-648.

(7) ROHM et HAAS, 1.444.536, 23 mai 1966.

(8) A. ZWIERSAK et A. KOSIARA, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 7, 1968, p. 292.

Institut National
de Recherches chimiques appliquées,
91-Vert-Le-Petit,
Essonne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *γ-Olides α, γ-disubstitués : Stéréoisomères de quelques alcoxy-2 méthyl-4 γ-butanolides et dérivés de ces produits.* Note (*) de Mlle **Madeleine Verniette**, MM. **Christian Daremon** et **René Rambaud**, présentée par Ivan Peychès.

L'action d'alcoolates de sodium sur le bromo-2 méthyl-4 γ-butanolide, en présence de l'alcool correspondant, donne simultanément naissance aux deux stéréoisomères de l'époxy-2.4 pentanoate d'alcoyle, à ceux de l'alcoxy-2 méthyl-4 γ-butanolide ainsi qu'à du lévulinate d'alcoyle. Les stéréoisomères lactoniques ont pu être séparés et décrits.

Nous avons soumis le mélange des *cis* et *trans* bromo-2 méthyl-4 γ-butanolides [1] à l'action d'un alcoolate de sodium, en présence de l'alcool correspondant, selon une méthode déjà expérimentée [2]. Dans tous les cas, une analyse chromatographique en phase vapeur du résultat donne lieu à observation de quatre pics. Le premier est celui d'un mélange, en parties égales, des deux époxy-2.4 pentanoates d'alcoyle stéréoisomères; le deuxième s'avère être dû au lévulinate d'alcoyle; les deux derniers, enfin, sont identifiés comme ceux des stéréoisomères de l'alcoxy-2 méthyl-4 γ-butanolide, de formation attendue.

Dans une solution de M/10 d'alcoolate de sodium dissous dans l'alcool correspondant, on verse goutte à goutte 17,9 g (M/10) de bromo-2 méthyl-4 γ-butanolide fraîchement distillé. On chauffe le mélange à reflux pendant 1 h. Après filtration du solide apparu et élimination de la majeure partie de l'alcool, le résidu, repris par de l'éther, est soumis, à distillation fractionnée suivie de purification finale par chromatographie en phase vapeur préparative.

A. Méthylate de sodium. — Il conduit (Rdt voisin de 70 %), à un mélange dont la chromatographie analytique (colonne aux silicones fluorés) précise la composition :

25 % des stéréoisomères de l'époxy-2.4 pentanoate de méthyle,
25 % de lévulinate de méthyle,
25 % de méthoxy-2 méthyl-4 γ-butanolide *trans*,
25 % de méthoxy-2 méthyl-4 γ-butanolide *cis*.

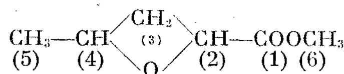
Après purification (CPV préparative sur une colonne du même type) les produits séparés sont les suivants :

a. Époxy-2.4 pentanoates de méthyle cis *et* trans *:* Liquide contenant environ 50 % de chacun des isomères.

d_4^{20} 1,065; n_D^{20} 1,4262; R. M. mes. 31,32 (calc. 31,48).

Spectre infrarouge (pur entre lames) :

1751 et 1739 cm^{-1} ... ν (C=O) ester



Spectre de RMN ($CDCl_3$)

CH_3 (en 5) : deux doublets à 1,46 (*trans* probablement) et $1{,}47.10^{-6}$ (*cis* probablement) (3 H);

CH_3 (en 6) : deux singulets presque confondus à 3,81 et $3{,}82.10^{-6}$ (3 H) et même attribution;

CH_2 (en 3) : multiplet entre $2{,}1\text{-}3{,}3.10^{-6}$ (2 H);

CH (en 2) et CH (en 4) : multiplet entre $4{,}8\text{-}5{,}5.10^{-6}$ (2 H).

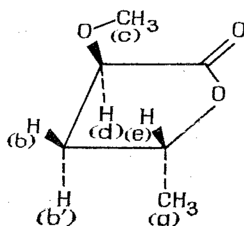
b. Lévulinate de méthyle : Identifié par ses constantes, semblables à celles indiquées dans la littérature, ainsi que par ses spectres infrarouges et de résonance magnétique nucléaire, identiques à ceux d'un échantillon authentique.

c. Méthoxy-2 méthyl-4 γ-butanolide trans ([3]) :

d_4^{21} 1,112; n_D^{21} 1,4367; R. M. mes. 30,64 (calc. 31,00).

Spectre infrarouge (pur entre lames) :

1773 cm^{-1} ... ν (C=O) lactone
1170-1205, 1134, 1099 cm^{-1} ... ν (C—O)



Spectre de RMN ($CDCl_3$) :

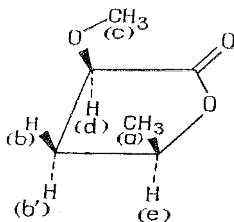
a : doublet à $1{,}41.10^{-6}$ (3 H), J = 6,5 Hz ([3]);
b, *b'* : multiplet entre $1{,}8\text{-}2{,}6.10^{-6}$ (2 H);
c : singulet à $3{,}54.10^{-6}$ (3 H);
d : deux doublets à $4{,}05.10^{-6}$ (1 H), $J_1 = 5$, $J_2 = 7$ Hz;
e : un sextuplet à $4{,}78.10^{-6}$ (1 H), J = environ 6,5 Hz.

d. Méthoxy-2 méthyl-4 γ-butanolide cis ([3]) :

d_4^{21} 1,114; n_D^{21} 1,4391; R. M. mes. 30,73 (calc. 31,00).

Spectre infrarouge (pur entre lames) :

1783 cm^{-1} ... ν (C=O) lactone
1192 et 1199 cm^{-1} ... ν (C—O)



Spectre de RMN ($CDCl_3$) :

a : doublet à $1{,}45.10^{-6}$ (3 H), J = 6,0 Hz [3];
b : multiplet à environ $1{,}86.10^{-6}$ (1 H);
b' : multiplet à environ $2{,}76.10^{-6}$ (1 H);
c : singulet à $3{,}56.10^{-6}$ (3 H);
d : deux doublets à environ $4{,}23.10^{-6}$ (1 H), $J_1 = 8$, $J_2 = 10{,}2$ Hz;
e : multiplet à environ $4{,}60.10^{-6}$ (1 H).

B. Éthylate de sodium. — Il conduit (Rdt voisin de 80 %) au mélange de :

35 % des stéréoisomères de l'époxy-2.4 pentanoate d'éthyle,
35 % de lévulinate d'éthyle,
15 % d'éthoxy-2 méthyl-4 γ-butanolide *trans*,
15 % d'éthoxy-2 méthyl-4 γ-butanolide *cis*.

a. Époxy-2.4 pentanoates d'éthyle cis *et* trans : Séparable par distillation sur colonne « Nester-Faust » NFT 60.

$\acute{E}_{13} = 74°$; d_4^{20} 1,013; n_D^{20} 1,4258; R. M. mes. 36,45 (calc. 36,10).

b. Lévulinate d'éthyle : Identifié de la même façon que son homologue inférieur.

c. Éthoxy-2 méthyl-4 γ-butanolide trans [3] :
$d_4^{20} = 1{,}047$; $n_D^{20} = 1{,}4347$; R. M. mes. 35,88 (calc. 35,62).

d. Éthoxy-2 méthyl-4 γ-butanolide cis [3] :
d_4^{20} 1,032; n_D^{20} 1,4363; R. M. mes. 35,69 (calc. 35,62).

Jusqu'ici, P. W. Kwoo [5] a seul signalé un méthoxy-2 méthyl-4 γ-butanolide; il n'a indiqué que les résultats d'une microanalyse. Antérieurement, A. Rossi [6] et G. Van Zyl [7] n'avaient, de leur côté, décrit qu'un éthoxy-2 méthyl-4 γ-butanolide de structure incertaine.

Les mécanismes probables de formation de nos différents composés feront l'objet d'une prochaine publication.

Les spectres de RMN ont été réalisés sur un « Varian A 60 » avec du tétraméthylsilane comme référence interne, les spectres infrarouges sur un « Beckman IR 8 ».

(*) Séance du 14 février 1972.

(1) C. Daremon, R. Rambaud et M. Verniette, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 503.

(2) C. Daremon et R. Rambaud, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 294.

(3) L'identification des isomères est basée sur le fait que le groupement méthyle résonne généralement à champ plus faible pour l'isomère *cis* que pour l'isomère *trans* (4).

(4) D. Savostianoff et M. Pfau, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4162.

(5) P. W. Kwoo H. et W. Dion, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 3352.

(6) A. Rossi et H. Schinz, *Helv. Chim. Acta*, 31, 1948, p. 1740.

(7) G. Van Zyl et G. D. Zuidema, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 5002.

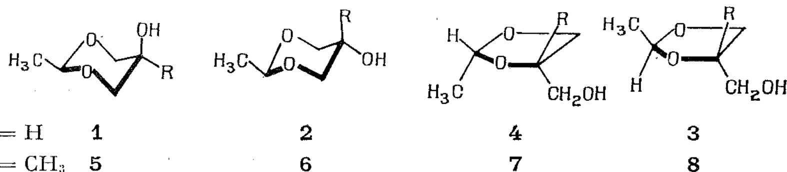
Groupe de Recherches
de Chimie organique 1,
École Nationale Supérieure de Chimie,
71, *boulevard Cote-Blatin,*
63-*Clermont-Ferrand,*
Puy-de-Dôme.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Méthyl-2 propanetriol-1.2.3 : action de l'éthanal; spectres infrarouge et de RMN des dioxolannes et des dioxannes obtenus.* Note (*) de MM. **Pierre Calinaud** et **Jacques Gelas**, présentée par M. Ivan Peychès.

Les spectres infrarouge et de RMN des stéréoisomères du diméthyl-2.5 hydroxy-5 dioxanne-1.3 et du diméthyl-2.4 hydroxyméthyl-4 dioxolanne-1.3 sont décrits. De nouveaux éléments de contribution à la connaissance du phénomène de liaison hydrogène intramoléculaire dans ce type de composés sont apportés.

Dans une Note précédente [1] nous avons décrit la préparation du méthyl-2 propanetriol-1.2.3 (MPT) et son acétalisation par la propanone qui conduit au seul dioxolanne-1.3. Nous présentons ici les résultats obtenus par action de l'éthanal sur ce triol dans les conditions classiques de distillation azéotropique en milieu acide [2] et nous les comparons à ceux qui avaient été obtenus précédemment au laboratoire en mettant en jeu le glycérol [3].

L'action de l'éthanal sur le MPT permet d'accéder au mélange des quatre isomères dioxanniques et dioxolanniques **5**, **6**, **7** et **8** (R = CH_3), ce qui est conforme à ce qui avait été observé dans le cas du glycérol (R = H) [[3] et références attenantes]; ils peuvent être séparés par CPV préparative [4].



R = H	**1**	**2**	**4**	**3**
R = CH_3	**5**	**6**	**7**	**8**

Dioxannes **5** et **6**. — Il est possible d'obtenir aisément le dioxanne **5**, qui est le plus volatil des quatre isomères, isolément pur et avec un excellent rendement en utilisant la méthode mise au point au laboratoire pour la série homologue (R = H) [5].

Tableau I

Spectres de RMN [6]

	δ_{CH_3-2}	δ_{CH_3-5}	δ_{H-}	$\delta_{CH_2-4,6}$	δ_{OH-5}
5	d 1,25 (3)	s 0,90 (3)	q 4,63 (1)	m 3,60 (4)	s 4,50 (1)
6	d 1,20 (3)	s 1,28 (3)	q 4,55 (1)	s 3,46 (4)	s 4,80 (1)

Les déplacements chimiques des substituants en position 5 sont conformes aux données de la littérature : groupement méthyle à champ fort en position équatoriale [7] et groupement hydroxyle à champ faible dans la même

conformation [8]. Des effets de solvant sont actuellement à l'étude sur ces composés.

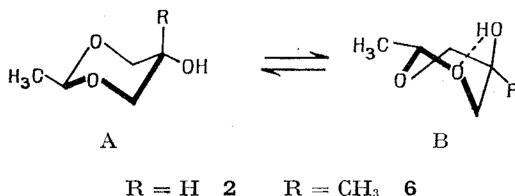
Aux fortes dilutions le spectre du dioxanne **5** présente, dans le domaine d'absorption du groupement hydroxyle, une seule bande correspondant à une chélation totale (tableau II); on retrouve donc le phénomène déjà étudié dans le cas du dioxanne **1** [10].

TABLEAU II

Spectres d'absorption infrarouge [9]
Étude de la liaison hydrogène intramoléculaire

	ν (cm^{-1})	$\nu_{OH\ libre}$	$\nu_{OH\ lié}$	$\Delta\nu_{OH}$	$\frac{D_{lié}}{D_{libre}}$
	5............	–	3 584	–	–
	6............	3 617	3 591	26	0,45
Rappel [9] :					
	1............	–	3 588	–	–
	2............	3 629	3 601	28	0,25

En ce qui concerne le dioxanne **6**, on constate la présence d'une chélation partielle, phénomène silimaire à celui observé dans le cas de l'alcool **2** et attribué à la participation d'une forme « twist » dans un équilibre conformationnel du type :



R = H **2** R = CH_3 **6**

la forme chaise interconvertie étant rejetée pour des raisons thermodynamiques [11].

L'introduction d'un groupement méthyle en 5 a donc pour conséquence d'augmenter la proportion de groupements hydroxyle liés intramoléculairement par rapport aux groupements hydroxyle libres ($D_{lié}/D_{libre}$ plus élevé). Nous attribuons ce phénomène au fait que le passage du groupement méthyle de la position axiale dans la conformation chaise A à la position quasi-équatoriale dans la conformation « twist » B, entraîne un gain relatif d'énergie pour cette forme par rapport à la conformation homologue où R = H.

Des résultats similaires ont été récemment obtenus par Enanoza et Eliel [12] qui ont étudié, en particulier, le problème de l'additivité ou de la non-additivité des énergies de conformation des groupements géminés en 5.

DIOXOLANNES **7** ET **8** :

TABLEAU III

Spectres de RMN (6)

	δ_{CH_3-2}	δ_{CH_3-4}	δ_{H-2}	δ_{CH_2-5}	$\delta_{CH_2-(OH)}$	δ_{OH}
7	s 1,25 (3)	s 1,19 (3)	q 5,08 (1)	dd 3,70 (2)	m 3,38 (2)	m 4,50-5,00 (1)
8	s 1,28 (3)	s 1,20 (3)	q 5,05 (1)	dd 3,66 (2)	m 3,34 (2)	2 d 4,82 (1)

Le spectre AB du groupement méthylène en 5 montre une structure fine due à un couplage à longue distance (couplage en W) avec l'un des protons méthyléniques du groupement hydroxyméthyle. L'examen des modèles moléculaires montre que selon que l'on envisage l'isomère **7** ou l'isomère **8**, le proton en cause en position 5 n'a pas le même environnement chimique; ceci explique que la structure fine soit visible dans un cas sur la partie A, dans l'autre cas sur la partie B, du spectre AB (schéma 1) :

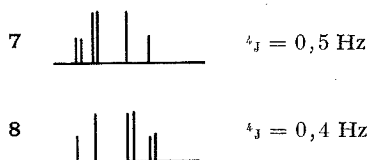


Schéma 1

L'augmentation relative de l'intensité de la liaison hydrogène intramoléculaire par rapport à leurs homologues **3** et **4** ($\Delta\nu_{OH} = 37$ cm^{-1}) peut s'expliquer par la gêne stérique apportée par l'introduction d'un groupement méthyle en 4 à la rotation du groupement hydroxyméthyle autour de l'axe C_4-CH_2OH, privilégiant ainsi très légèrement l'isomère de rotation où CH_3 et OH sont en position anti (forme liée). En ce qui concerne la très minime différence observée entre les spectres des composés **7** et **8**, elle pourrait s'interpréter également par la mise en jeu d'interactions non liées dans la molécule. Une répulsion entre les deux groupements méthyle

TABLEAU IV

Spectres d'absorption infrarouge (9)
Étude de la liaison hydrogène intramoléculaire

ν (cm^{-1})	$\nu_{OH\ libre}$	$\nu_{OH\ lié}$	$\Delta\nu_{OH}$	$D_{lié}/D_{libre}$
7.	3 641	3 594	47	1,86
8.	3 641	3 589	52	2,05

syn dans le dérivé **8** contribuerait à renforcer la liaison hydrogène intramoléculaire.

(*) Séance du 14 février 1972.

(1) P. CALINAUD et J. GELAS, *Comptes rendus*, 273, 1971, p. 722.

(2) J. GELAS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 2341.

(3) J. GELAS, *Thèse d'État*, Clermont-Ferrand, 1969, n° C. N. R. S. AO 3604.

(4) « Aerograph » 705 N, colonne « Carbowax » 20 M, *t* : 120°.

(5) J. GELAS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 4041.

(6) « Varian » A 60; solutions à 20 % dans le DMSO-D_6; s, singulet; q, quadruplet; dd, doublet de doublet; m, multiplet non résolu; les déplacements chimiques sont indiqués en parties par million par rapport au TMS; l'intensité relative est entre parenthèses.

(7) *a*. T. A. CRABB et R. F. NEWTON, *Tetrahedron*, 26, 1970, p. 693; *b*. R. DRATLER et P. LASZLO, *Tetrahedron letters*, 1970, p. 2607; *c*. E. L. ELIEL et R. J. L. MARTIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 682; *d*. K. PIHLAJA et P. AYRAS, *Acta Chem. Scand.*, 24, 1970, p. 204 et 531.

(8) O. L. CHAPMAN et R. W. KING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 1256.

(9) « Leitz » à réseaux; cellules d'épaisseur proportionnelle à la concentration de la solution; bandes relevées par rapport aux bandes de référence des vapeurs d'eau et d'ammoniac; le rapport $D_{lié}/D_{libre}$ est le rapport : $(\log I_{lié}/I_0)/(\log I_{libre}/I_0)$, $I_{lié}$ et I_{libre} étant les intensités des bandes d'absorption correspondant aux groupements hydroxyle respectivement liés par liaison hydrogène intramoléculaire et libres.

(10) *a*. N. BAGGET, J. S. BRIMACOMBE, A. B. FOSTER, M. STACEY et D. H. WHIFFEN, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 2574; *b*. J. GELAS et R. RAMBAUD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1300.

(11) Un doute a été émis par E. L. Eliel (*Accounts of Chemical Research*, 3, 1970, p. 1) sur la nature de la bande attribuée à une liaison hydrogène intramoléculaire : il pourrait s'agir d'une absorption due au groupement hydroxyle libre et absorbant à une fréquence distincte de celle correspondant à la bande 3 629 cm^{-1} dans le composé **1**.

(12) R. ENANOZA, *Ph. D. dissertation*, University of Notre-Dame, Notre-Dame Indiana, U. S. A., 1971 (*cf.* E. L. ELIEL, *Pure Appl. Chem.*, 25, 1971, p. 509).

M. E. L. Eliel a bien voulu nous faire connaître ses résultats en cours de publication (Communication personnelle).

Groupe de Chimie organique 1,
Université
de Clermont-Ferrand,
U. E. R. à dominante Recherche
et École Nationale Supérieure
de Chimie,
Ensemble scientifique des Cézeaux,
B.P. n° 45,
63-*Aubière, Puy-de-Dôme.*

BIOCHIMIE ANALYTIQUE. — *Équilibres ioniques et amélioration du pouvoir séparateur en chromatographie de partage direct sur papier et sur couche mince de poudre de cellulose.* Note (*) de M. **Roger L. Munier** et Mlle **Anne-Marie Drapier**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

A l'aide de quelques exemples typiques, on montre l'intérêt de la mise en jeu des équilibres ioniques pour obtenir la séparation de substances ionisables en chromatographie de partage direct sur papier et sur couche mince de poudre de cellulose.

Des phases mobiles contenant un mélange de composants volatils à pouvoir tampon ont été préconisées pour la chromatographie sur papier (1) ou la chromatographie sur couche mince de poudre de cellulose [(2), (3)], c'est-à-dire pour la chromatographie de partage direct. Il y a échange des composants volatils du mélange à pouvoir tampon entre la phase mobile et la phase fixe aqueuse; dans ces conditions, l'influence du pH sur la séparation de certaines substances ionisables a été clairement mise en évidence [(2), (3)]. Ce procédé est intéressant lorsque les substances à séparer par chromatographie de partage direct avec phase fixe aqueuse sont très hydrophiles. Lorsque les substances à séparer ont un caractère plus lipophile, il est nécessaire de faire une chromatographie employant un solvant contenant un composant (volatil) d'un mélange à pouvoir tampon, l'autre composant (non volatil) ayant été mis dans le papier [(4), (5), (6)] ou dans la couche mince de poudre de cellulose [(7), (8)]. Nous avons étudié avec soin quelques cas typiques de cette dernière série et montré que les séparations peuvent être expliquées — et améliorées — par l'étude des équilibres ioniques existant entre la phase fixe, la phase mobile et les substances à séparer. La détermination de la mobilité chromatographique (valeur de R_f) en fonction de la concentration en ion acide (ou basique) dans la phase mobile, avec des supports chromatographiques portant diverses concentrations salines, peut permettre la mise en évidence des causes de séparation.

Nous montrons, comme exemple type, les mécanismes de séparation des 1-diméthylaminonaphtalène, 5-sulfonylaminodiacides [acide dansyl-aspartique = D-Asp (9), acide D-glutamique = D-Glu, D-S-carboxy-méthylcystéine = D-CySCM, di-D-cystine = di-DCySSCy], des dansyl-aminoamides (D-asparagine = D-Asp N, D-glutamine = D-Glu N), d'une part, et des 2.4-dinitrophénylaminodiacides [acide dinitrophényl-aspartique = DNP Asp (9), acide DNP-glutamique = DNP-Glu, acide DNP-cystéique = DNP-$CySO_3H$, DNP-S-carboxyméthyl cystéine = DNP-CySCM, di-DNP-cystine = di-DNP-CySSCy], des dinitrophénylamino-

amides (DNP-asparagine = DNP-Asp N, DNP-glutamine = DNP-Glu N) d'autre part. Du papier à texture fine (« Whatman » n° 20) imprégné d'acétate de sodium [solutions 0,033 à 1 M ([10])] et une phase mobile acide isobutanol-acide acétique glacial-eau (100 : n : 20), avec $0 \leqq n \leqq 17$, sont employés.

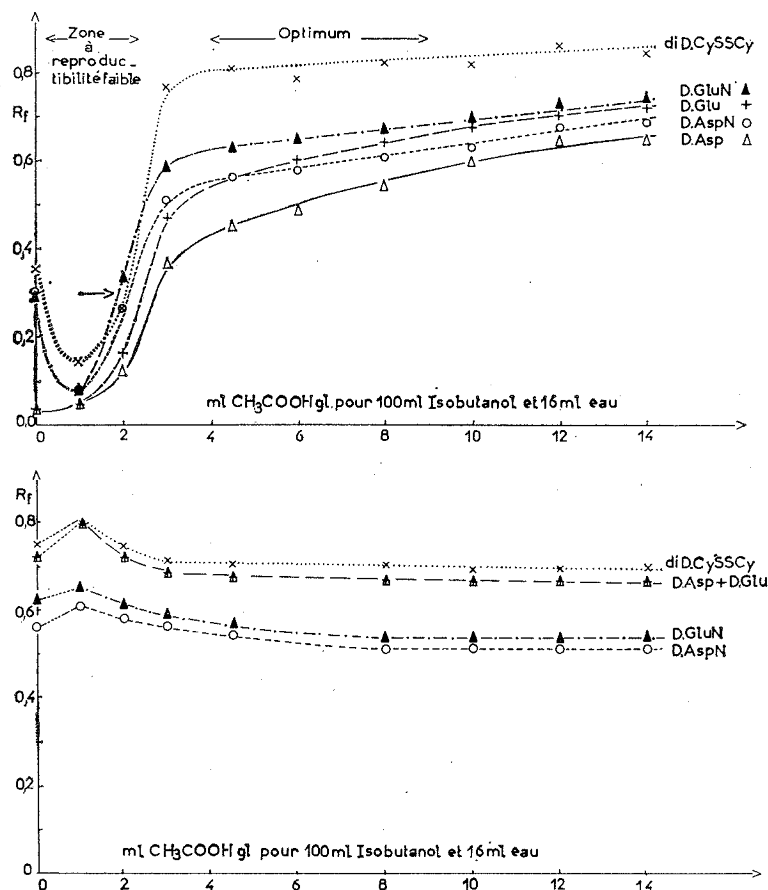


Fig. 1. — Valeurs de R_f de divers dansylaminoacides sur papier non imprégné (cliché inférieur) et sur papier imprégné d'acétate de sodium 0,6 M (cliché supérieur) en fonction de la concentration en acide acétique dans la phase mobile.

Pour une concentration constante d'acétate de sodium dans le papier, les courbes des valeurs de R_f en fonction de la concentration en acide (n) dans la phase mobile sont sensiblement en forme de S tant pour les dansyl-aminoacides (*fig.* 1) que pour les dinitrophénylaminoacides (*fig.* 2). Cette forme en S est fortement marquée pour les dansylaminoacides et faiblement pour les dinitrophénylaminoacides. Dans ce dernier cas, la forme en S de la courbe est d'autant plus marquée que la concentration en acétate de sodium dans le papier tend vers la valeur 0,066 M.

Une observation soigneuse des chromatogrammes et l'application des lois de la physicochimie des ions permettent d'expliquer, dans chaque cas, les causes de séparation. La séparation des dansylaminoacides a lieu seulement si la concentration en acide dans la phase mobile est supérieure à la concentration correspondant à la partie terminale de la courbe en S.

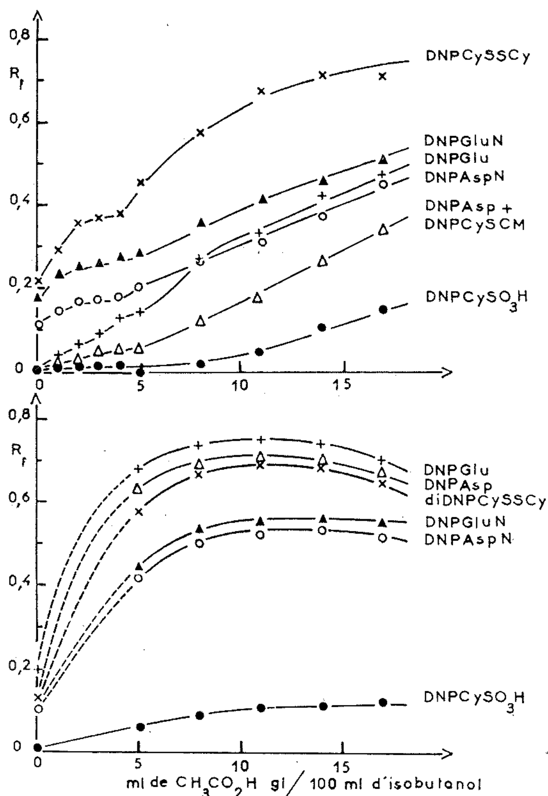


Fig. 2. — Valeurs de R_f de divers dinitrophénylaminoacides sur papier non imprégné (cliché inférieur) et sur papier imprégné d'acétate de sodium 1 M (cliché supérieur) en fonction de la concentration en acide acétique dans la phase mobile.

La présence d'ions sodium dans le papier est très importante : par exemple, l'acide dansylaspartique ne peut être séparé de l'acide dansylglutamique sur papier non salé lorsqu'on emploie une phase mobile neutre ($n = 0$), ou acide ($n \neq 0$). A partir des données de la figure 1, nous concluons que la séparation est due à l'échange des ions sodium entre les ions CH_3COO^- et les ions acides des dansylaminoacides dans le domaine où l'acide acétique est en excès.

En première approximation, tous les dinitrophénylaminoacides étudiés ont été séparés sur papier contenant de l'acétate de sodium quelle que soit

la concentration en acide acétique dans la phase mobile ($2 \leq n \leq 15$). Les ions sodium retenus dans le papier influencent les séparations. L'acide dinitrophénylaspartique et l'acide dinitrophénylglutamique sont difficilement séparés sur papier non salé lorsqu'on utilise une phase mobile neutre ($n = 0$), ou acide ($n \neq 0$) et aucun déplacement, aucune séparation de taches n'a lieu sur papier imprégné d'acétate de sodium lorsqu'on utilise une phase mobile neutre ($n = 0$). Dans le cas des DNP-aminoacides, l'effet tampon du système CH_3COONa/CH_3COOH a aussi une forte influence sur les séparations. Ceci est particulièrement net dans le cas du mélange DNP-Asp + DNP-CySCM. A forte concentration en sel dans le papier (1 M) ces deux substances ne sont pas séparées. Le degré de séparation dépend de la concentration saline dans le papier (courbe à maximum). Il existe une concentration optimale de sel dans le papier pour chaque concentration en acide dans la phase mobile (exemple : acétate de sodium 0,066 M pour $n = 11$). Des résultats similaires ont été obtenus en utilisant des couches minces de poudre de cellulose.

L'importance des équilibres ioniques en chromatographie de partage est clairement mise en évidence grâce à la chromatographie sur papier et à la chromatographie sur couche mince de poudre de cellulose. Des recherches approfondies sur ces équilibres peuvent conduire à des améliorations réelles dans la séparation des substances ionisables.

(*) Séance du 21 février 1972.

(1) S. G. Woley et J. Whatson, *Biochem. J.*, 55, 1953, p. 328.

(2) R. L. Munier et C. Thommegay, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3176.

(3) R. L. Munier, *Z. Anal. Chem.*, 236, 1968, p. 358; *Ind. Chim. Belge*, 33, 1968 (nº spécial : *Journées internationales de Chimie analytique*), p. 108.

(4) R. L. Munier, M. Macheboeuf et N. Cherrier, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 34, 1952, p. 204.

(5) R. Munier, *Journées internationales d'Étude des Méthodes de Séparation immédiate et chromatographie*, 1961, Éditions du Gams, Paris, 1962, p. 189.

(6) R. L. Munier et G. Sarrazin, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3532.

(7) R. L. Munier et G. Sarrazin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2959; *J. Chromatog.*, 22, 1966, p. 347.

(8) R. L. Munier, C. Thommegay et A. M. Drapier, *Chromatographia*, 1, 1968, p. 95.

(9) Abréviations : D = radical dansyl- ou 1-diméthylaminonaphtalène, 5-sulfonyl-, DNP = radical 2.4-dinitrophényl-.

(10) Imprégnation par trempage, élimination de l'excès de solution par épongeage entre feuilles de papier filtre, séchage à 22°C.

C. N. R. S., Institut Pasteur,
28, rue du Docteur-Roux,
75-Paris, 15e.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination expérimentale du coefficient d'autodiffusion du tellure liquide et de sa variation avec la température.*

Note (*) de MM. **David Kurlat**, **Claude Potard**, **Pierre Hicter** et **Étienne Bonnier**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le coefficient d'autodiffusion du tellure liquide a été mesuré en fonction de la température jusqu'à 814 K. L'énergie d'activation de diffusion varie rapidement dans une zone étroite de température située à 30 K au-dessus du point de fusion de cet élément. Une interprétation simple de ce phénomène est suggérée.

La méthode dite du « réservoir-capillaire » [1] a été choisie pour étudier l'autodiffusion du tellure liquide. Elle consiste à immerger verticalement un capillaire de longueur définie L contenant un mélange d'isotopes stables et radioactifs de tellure liquide dans un bain de tellure stable à même température. Pour satisfaire à la condition de bain « infini » le volume du bain doit être suffisamment grand par rapport à la capacité du capillaire pour que sa concentration en isotopes radioactifs reste négligeable au cours du recuit de diffusion.

L'extrémité supérieure du capillaire est ouverte et permet le départ du traceur. La concentration initiale en atomes radioactifs étant C_0 dans le capillaire, les conditions aux limites suivantes sont théoriquement établies :

$$t = 0, \quad 0 < x < L, \quad C = C_0;$$
$$t \neq 0, \quad C(L, t) = 0;$$
$$\frac{\partial C(O, t)}{\partial x} = 0.$$

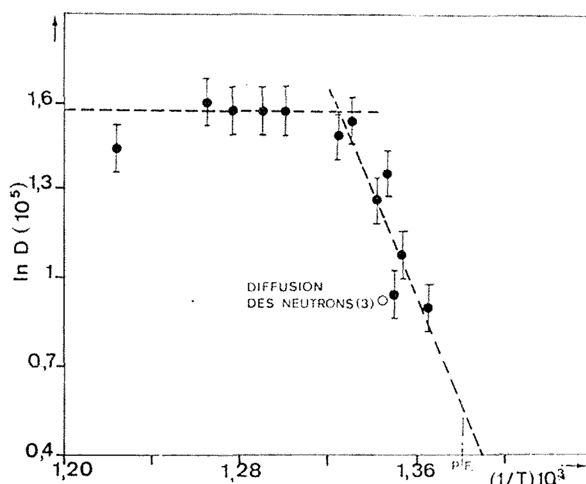
Dans ces équations, x est la distance mesurée à partir de l'extrémité inférieure fermée du capillaire. C est la concentration par unité de volume des atomes de tellure radioactifs. L'équation de Fick, $\partial C/\partial t = D(\partial^2 C/\partial x^2)$ possède alors une solution qui conduit à l'expression de la concentration moyenne $\bar{C}$ [2] :

$$\frac{\bar{C}}{C_0} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp - (2n+1)^2 \frac{\pi^2 Dt}{4L^2}.$$

Ainsi la détermination expérimentale de cette concentration moyenne en tellure radioactif restant dans le capillaire après un temps de diffusion déterminé, permet de calculer la valeur de D à une température fixée.

Les tubes capillaires de 1 et 1,5 mm de diamètre et de longueur comprise entre 5 et 7 cm sont réalisés en graphite. Ce matériau est chimiquement inerte vis-à-vis du tellure liquide; sa conductibilité thermique, voisine de celle du métal, autorise une mise en équilibre thermique rapide ainsi qu'une trempe efficace.

D'autre part, la fine porosité du graphite utilisé évite la présence de bulles de gaz dans le canal capillaire.



Le remplissage du capillaire est effectué après un recuit à haute température sous vide secondaire destiné à dégazer le graphite; le capillaire est introduit dans un bain de tellure liquide contenant 0,1 atome % de traceur radioactif ^{127}Te. De l'argon purifié est alors admis en légère surpression provoquant le remplissage du capillaire. La qualité de cette opération est contrôlée après extraction du capillaire.

Le recuit de diffusion proprement dit constitue la deuxième opération. Capillaire et bain « infini » sont placés séparément dans le four où règne une surpression d'argon, destinée à réduire la vitesse d'évaporation du tellure. Lorsque la température choisie est atteinte, l'immersion du capillaire est effectuée. La température est maintenue constante à $\pm$ 0,5 K pendant la durée du recuit de diffusion.

Un gradient thermique longitudinal positif très faible ($+$ 0,1 K.cm^{-1}) est créé pour annihiler les courants de convection dans le capillaire. L'effet de thermodiffusion qui pourrait résulter de ce gradient est parfaitement négligeable.

La durée du recuit de diffusion est ajustée pour que les conditions limites soient respectées. A l'issue de ce maintien, le capillaire est extrait du bain et trempé dans un courant d'argon froid. L'analyse par spectro-

métrie γ permet de déterminer la concentration moyenne en traceur et, éventuellement, le profil de concentration dans le capillaire.

Il a été procédé à 12 déterminations entre 733 et 814 K. Les valeurs du coefficient d'autodiffusion, obtenues par cette méthode, sont entachées d'une erreur relative de l'ordre de 10 %. Celle-ci provient essentiellement du respect imparfait des conditions aux limites, notamment à l'embouchure du capillaire, mais également des brassages convectifs inévitables lors de l'extraction du capillaire. Les autres sources d'erreurs, telles que les inhomogénéités de concentration, la dispersion des résultats d'analyse et les fluctuations de température sont faibles. Comme le montre le tableau, l'ensemble des résultats est cohérent.

D (× 10^{+5}) ($cm^2.s^{-1}$)	T (K)	D (× 10^{+5}) ($cm^2.s^{-1}$)	T (K)
2,5	733	4,5	754
3,0	738	4,9	769
2,6	741	4,9	773
4,0	743	4,9	783
3,6	745	5,1	789
4,8	751	4,4	814

La figure représente la variation du logarithme du coefficient d'autodiffusion en fonction de l'inverse de la température. Nous avons porté également une valeur déduite d'expériences de diffusion inélastique des neutrons ([3]). L'accord entre les deux types de mesure est satisfaisant. Cette représentation met en évidence l'existence de deux domaines d'effets prépondérants distincts.

Il est possible de procéder à un ajustement des points expérimentaux sur deux lois d'Arrhénius. Dans le domaine de température compris entre le point de fusion T_F et $T_F + 30$ K environ cet ajustement linéaire permet de déterminer une énergie d'activation $Q = 35{,}5$ kcal.at^{-1} et une constante $D_0 = 1{,}02.10^6$ cm^2.s^{-1}. Ces deux valeurs sont anormalement élevées pour un métal ou un semi-métal liquide.

A plus haute température, la variation lente du coefficient d'autodiffusion montre que l'énergie d'activation devient très faible. Si la dispersion des points expérimentaux dans ce domaine de température ne permet pas une détermination significative de l'énergie Q, sa valeur probable est néanmoins comparable à celle des métaux liquides ([4]).

Ces résultats sont confirmés par les valeurs de l'énergie d'activation déduites de la variation avec la température de la viscosité du tellure liquide ([5]).

Ces observations ainsi que la mise en évidence de l'existence d'un maximum de densité situé également au voisinage de $T_F + 30$ K ([6]) peuvent s'interpréter par un changement de structure du tellure liquide.

En effet, d'après Glazov ([5]), les entités présentes dans le tellure liquide sont des éléments résiduels de la structure solide (chaînes d'atomes) et des atomes non liés.

En admettant que la vitesse de diffusion des éléments de chaînes est négligeable devant celle des atomes non liés, le coefficient de diffusion mesuré représente presque intégralement la mobilité de ces derniers.

L'accroissement du nombre d'atomes non liés, lorsque la température s'élève, à partir de la dissociation des éléments de chaîne ([5]), pourrait justifier l'augmentation rapide à basse température du flux de diffusion. A cette augmentation participe également, mais pour une faible part, l'accroissement de la mobilité avec la température.

Au-delà de $T_F + 30$ K, les éléments des chaînes étant dissociés dans leur quasi-totalité, l'énergie d'activation observée correspondrait alors à la variation normale de la mobilité des atomes avec la température.

Ces résultats expérimentaux, aux températures voisines du point de fusion, sont à rapprocher de ceux que donnent Cabane et Friedel ([6]) pour le tellure liquide à plus haute température.

(*) Séance du 21 février 1972.

([1]) J. S. ANDERSON et K. SADDINGTON, *J. Chem. Soc.*, 52, 1949, p. 5381.

([2]) Y. ADDA et J. PHILIBERT, *La diffusion dans les solides* (Bibliothèque des Sciences et Techniques nucléaires).

([3]) W. GISSLER, A. AXMAN et T. SPRINGER, *Proc. Conf. on Inelastic Scattering of neutrons*, I. A. E. A., Vienna, 1968, vol. II.

([4]) N. H. NACHTRIEB, *Advances in Physics*, 16, 1967, p. 309.

([5]) V. M. GLAZOV, S. N. CHIZHEVSKAYA et N. N. GLAGOLEVA, *Liquid semiconductors*, Plenum Publishing Corporation, New York, 1969, p. 90-99.

([6]) B. CABANE et J. FRIEDEL, *J. Phys.*, 32, 1971, p. 73.

D. K. et C. P. :
Département de Métallurgie,
Centre d'Études nucléaires
de Grenoble,
Chemin des Martyrs,
38-*Grenoble, Isère;*

P. H. et E. B. :
Laboratoire de Thermodynamique
et Physicochimie métallurgiques
associé au C. N. R. S.,
E. N. S. E. E. G.,
Domaine Universitaire,
38-*Saint-Martin-d'Hères,*
Isère.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sulfuration du chlorure cuivreux par l'hydrogène sulfuré.* Note (*) de Mme **Michelle Cadoret**, MM. **René Auby** et **Jacques Vignal**, présentée par M. Jean Wyart.

La sulfuration par l'hydrogène sulfuré de chlorure cuivreux en poudre ou en monocristal tétraédrique permet d'obtenir selon les températures, divers sulfures de cuivre, de plus en plus riches en soufre au fur et à mesure que la température de la réaction augmente. Des composés non stœchiométriques, pseudocubiques, de paramètre double, quadruple ou quintuple du paramètre de base ont été mis en évidence.

La sulfuration de cristaux de CuCl par de l'hydrogène sulfuré gazeux, se traduit par des phénomènes de nature topochimique déjà décelés à température ordinaire et à 800°C par Durocher (1), Molé (2), Molé et Hocart (3). Notre travail a porté sur la sulfuration de CuCl en poudre, et sur celle de monocristaux de CuCl à diverses températures.

Mode opératoire. — La pureté des cristaux de CuCl cubique préparés au laboratoire a été éprouvée aux rayons X, soit par des clichés Debye-Scherrer, soit par des clichés de cristal tournant à partir de tétraèdres de CuCl.

L'hydrogène sulfuré a été purifié et séché par passage sur de l'anhydride phosphorique pur. Son débit a été contrôlé, soit par un débitmètre à bille, soit à l'aide d'une pompe doseuse assurant le mélange dans un pourcentage choisi de H_2S et d'azote. Cette dernière méthode permet de ralentir à volonté la sulfuration et d'en mieux contrôler les différentes étapes.

La sulfuration s'effectue dans un tube de silice chauffé par un four électrique. La température est mesurée au voisinage du CuCl par un thermocouple BTE-ATE et l'hydrogène sulfuré est réchauffé à l'intérieur du four dans un serpentin avant son passage sur CuCl.

Sulfuration de CuCl en poudre. — De nombreux auteurs ont étudié les sulfures de cuivre naturels ou synthétiques suivants : la chalcocite, Cu_2S, orthorhombique à température ambiante, hexagonale à 152°C, cubique à 465°C [(4) à (7)]; la djurléite $Cu_{1,96}S$, de structure orthorhombique jusqu'à 93°C, puis métastable de structure quadratique à température plus élevée [(8), (9)], la digénite $Cu_{9-x}S_5$, ainsi que l'anilite Cu_7S_4, qui peuvent présenter selon la température, la nature du traitement thermique subi et le vieillissement, des surstructures pseudo-cubiques quintuple ou sextuple d'une structure cubique de paramètre $a = 5,57$ Å [(10) à (13)].

Nous avons sulfuré le CuCl en poudre à des températures de 20 à 400°C pendant des temps variant de 15 mn à 2 h et demie, et avec des propor-

tions différentes de H_2S dans le flux gazeux. Les modifications systématiques de ces divers paramètres ont permis l'obtention d'un grand nombre de sulfures de cuivre, plus ou moins stœchiométriques, identifiés grâce à leurs d_{hkl} répertoriés par les auteurs cités ci-dessus. Du fait de l'existence d'une grande quantité de substances de compositions voisines, qui ont certaines de leurs raies communes et d'autres proches, le dépouillement des diagrammes de Debye-Scherrer était complexe. Nous avons constaté cependant que l'apparition successive des composés sulfurés du cuivre

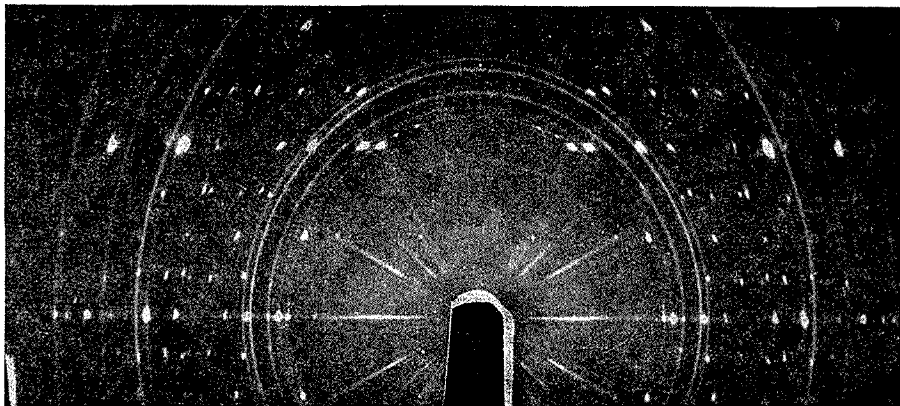


Diagramme de cristal tournant d'un tétraèdre de CuCl sulfuré à 290°C.

depuis le moins riche en soufre, la chalcocite Cu_2S jusqu'à la digénite $Cu_{1,76}S$ ou l'anilite $Cu_{1,75}S$ se produit par augmentation de la durée de sulfuration et élévation de la température.

Sulfuration de monocristaux de CuCl de forme tétraédrique. — Nous avons exposé pendant une heure le monocristal de CuCl à un courant de H_2S de 50 cm³/mn. Les températures d'expérience étaient selon les cas : 100, 200, 230, 260 ou 400°C.

Il est remarquable que la sulfuration ne modifie pas le faciès des cristaux qui gardent leur forme tétraédrique. Leur couleur cependant est affectée : les cristaux incolores et transparents de CuCl deviennent noirs et opaques. L'observation au microscope optique par réflexion des cristaux sulfurés révèle une grande perturbation de leur surface : apparition ou élargissement de fractures, de crevasses, d'aspérités. La densité de ces points d'attaque augmente avec le temps de sulfuration.

Des clichés de cristal tournant autour de [101] (CuK_α) ont été réalisés avec CuCl et les cristaux sulfurés.

Les clichés obtenus à partir de cristaux de CuCl sulfurés à 100 et 200°C sont identiques. Partant d'un cristal de CuCl de paramètre [100] = 5,42 Å,

nous obtenons après sulfuration un cristal pour lequel ce paramètre est 5,53 Å. Toutes les taches des clichés obtenus, réparties sur deux strates, peuvent être identifiées comme appartenant à un cristal cubique faces centrées de paramètre $a_0 = 5{,}53$ Å.

Une seule tache, d'intensité faible, échappe à l'indexation. Elle peut s'interpréter comme étant due à la diffraction des rayons X sur des plans { 640 } d'une surstructure de paramètre $A_0 = 22{,}1$ Å $= 4\,a_0$. Aucune autre strate ne correspondant à ce paramètre, nous ne pouvons conclure à l'existence de cette surstructure jusqu'à 200°C. Sa présence se précise après une sulfuration à 230°C, et devient plus évidente encore lorsque la sulfuration a été faite à 260°C. En effet, après sulfuration à 230°C, on distingue quelques taches peu intenses entre les deux strates observées sur les clichés précédents. A 260°C, leur intensité est plus grande et elles s'accompagnent de nombreuses autres taches pour constituer une strate. Le paramètre de la surstructure cubique obtenue, calculé d'après l'écart entre les 4 strates présentes est de 11,06 Å $= 2\,a_0$. Néanmoins il n'est possible d'indexer la totalité des taches visibles après sulfuration à 230°C comme à 260°C qu'en supposant l'existence d'une surstructure de paramètre $A_0 = 4\,a_0$.

L'intensité et le nombre des raies de poudre existant sur les clichés croissant avec la température de sulfuration, nous avons cherché à les identifier. Elles caractérisent la covellite CuS. Nous pensons que la sulfuration, plus poussée en surface, produit ces petits cristaux de covellite, non orientés sur les faces de la digénite. Nous retrouverons cette présence de covellite sur tous les cristaux sulfurés aux températures plus élevées.

En effectuant la sulfuration à 290°C, on voit apparaître clairement sur le diagramme de cristal tournant les strates correspondant à la surstructure quadruple, de paramètre 22,12 Å, mentionnée plus haut (*fig.*). Cependant quelques taches de diffraction ne peuvent lui être reliées. Connaissant l'existence de surstructure pseudocubique de paramètre $A' = 5{,}53$ Å $\times 5$ [([11]), ([12])], nous avons orienté nos recherches dans ce sens et avons ainsi démontré le début de formation d'une telle surstructure, mise en évidence par la réflexion $19\bar{1}$ assez intense. Par vieillissement à température ordinaire, la surstructure quintuple se développe. En effet, au bout de plusieurs mois, l'aspect extérieur des cristaux est inchangé, mais le cliché de cristal tournant comporte moins de taches. Les plus intenses y sont seules conservées, alignées suivant les mêmes strates, auxquelles s'en ajoute une nouvelle, appartenant à la surstructure de paramètre $A' = 5{,}53$ Å $\times 5$, signalée par Morimoto et Koto ([11]). Les taches les plus intenses de cette strate correspondent à (9 1 1) et (12 2 4).

La sulfuration des cristaux de CuCl à 400°C fait apparaître une augmentation du paramètre de la maille cubique de référence, dont la valeur est alors de 5,6 Å. L'existence de la surstructure quadruple de paramètre

$A'_0 = 5{,}6\ \text{Å} \times 4$ est mise clairement en évidence, tandis qu'aucune tache ne permet de supposer la formation d'une surstructure quintuple.

Les recherches effectuées jusqu'ici mettent en évidence l'influence de la température sur l'obtention des composés non stœchiométriques du cuivre et du soufre. Le vieillissement à température ordinaire montre que certaines phases obtenues sont instables. Nous poursuivons l'étude du mécanisme des réactions de sulfuration en faisant varier systématiquement le temps et la pression partielle de H_2S.

(*) Séance du 28 février 1972.

(1) DUROCHER, *Comptes rendus*, 32, 1851, p. 439.
(2) R. MOLÉ, *Thèse*, Paris, 30 mai 1952.
(3) R. MOLÉ et R. HOCART, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1954, p. 977.
(4) N. W. BUERGER, *Econ. Geol.*, 36, 1941, p. 19.
(5) M. J. BUERGER et N. W. BUERGER, *Amer. Mineralogist*, 29, 1944, p. 55.
(6) M. J. BUERGER et B. J. WUENSCH, *Science*, 141, 1963, p. 276.
(7) R. SADANAGA, M. OHMASA et N. MORIMOTO, *Mineral. J.*, 4, 1965, p. 275.
(8) H. TAKEDA, J. D. H. DONNAY, E. H. ROSEBOOM et D. E. APPLEMAN, *Z. Krist.*, 125, 1967, p. 404.
(9) A. JANOSI, *Acta Cryst.*, 17, 1964, p. 311.
(10) K. KOTO et N. MORIMOTO, *Acta Cryst.*, 26, 1970, p. 915.
(11) N. MORIMOTO et K. KOTO, *Amer. Mineralogist*, 55, 1970, p. 106.
(12) N. MORIMOTO et G. KULLERUD, *Amer. Mineralogist*, 48, 1963, p. 110.
(13) N. MORIMOTO et G. KULLERUD, *Z. Krist.*, 123, 1966, p. 235.

Laboratoire de Physique des Matériaux, U. E. R. des Sciences exactes et naturelles, Université de Clermont-Ferrand, 34, avenue Carnot, 63-Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.

CATALYSE. — *Stabilité thermique de la texture de zéolithes X et Y désaluminées ou non.* Note (*) de M. **Baik-Hyon Ha**, Mlle **Denise Barthomeuf** et M. **Yves Trambouze**, transmise par M. Marcel Prettre.

La capacité d'adsorption d'azote de zéolithes a été déterminée dans les conditions habituelles de mesure des aires spécifiques. Les renseignements qui peuvent en être tirés concernant la texture montrent que la stabilité thermique des zéolithes X et Y est augmentée par l'introduction de cation fixe (ion sodium) ou par l'extraction d'atomes d'aluminium du réseau.

L'extraction d'atomes d'aluminium du réseau des zéolithes permet d'augmenter leur stabilité thermique et par là l'intérêt de leur emploi comme catalyseurs. Dans le cadre d'un travail sur les zéolithes désaluminées de type faujasite les propriétés d'adsorption de ces solides ont été étudiées. Le présent exposé décrit la capacité d'adsorption d'azote à la température de l'azote liquide de zéolithes chauffées préalablement à 410°C durant 15 h sous un vide de 10^{-3} Torr. Les conditions sont celles qui permettent l'évaluation des aires spécifiques par la méthode B. E. T. Cependant, l'existence dans les zéolithes de petites cavités dont le diamètre est proche de celui de la molécule d'azote, enlève beaucoup de sa signification au calcul classique de l'aire spécifique et les résultats seront exprimés par le volume d'azote adsorbé à saturation (cm^3/g de solide) déterminé à partir de l'équation de Langmuir pour $p/p_0 \leq 0{,}02$. Ils caractérisent l'état textural.

Les solides étudiés sont des zéolithes Y et X fournies par « Union Carbide » et contenant par maille, soit 56 aluminium et sodium (zéolithe NaY), soit 86 de ces atomes (zéolithe NaX). Elles sont utilisées, d'une part sous forme $NaNH_4Y$ ou $NaNH_4X$ (une partie des ions sodium de la zéolithe commerciale ont été échangés par des ions NH_4^+), d'autre part sous forme NaHY ou NaHX (les ions NH_4^+ précédemment introduits par échange sont éliminés par un traitement sous air sec durant 15 h à 380° puis 15 h à 550°). Bien qu'en fait le chauffage sous vide à 410° élimine les ions NH_4^+ [(1), (2)], les solides $NaNH_4Y$ et $NaNH_4Y$ ayant subi ce traitement seront appelés « forme ammoniée » afin de les distinguer des catalyseurs déjà sous forme protonique avant dégazage sous vide. Des zéolithes désaluminées par extraction de l'aluminium à l'aide de l'acide éthylène diamine tétracétique ont été obtenues, soit sous forme $NaNH_4$ (Y et X), soit sous forme NaH (Y et X). Dans le cas des zéolithes Y la teneur en ions sodium de tous les échantillons désaluminés est voisine de six cations par maille. Les trois zéolithes X désaluminées désignées par $(X)_1$, $(X)_2$ et $(X)_3$ contiennent par maille : $(X)_1$ 41,7 Al-39,6 Na, $(X)_2$ 65,5 Al-35,1 Na, $(X)_3$: 69,3 Al-46,9 Na.

Les premiers résultats concernent les zéolithes Y. Il a été montré tout d'abord que les volumes adsorbés dépendent beaucoup des traitements thermiques préalables auxquels ont été soumis les catalyseurs. Ainsi la zéolithe normale ne contenant plus que six ions Na^+ par maille adsorbe 190 cm^3/g lorsqu'elle est utilisée sous forme ammoniée et seulement 140 cm^3/g lorsqu'elle a subi le chauffage à 550° qui l'a transformée

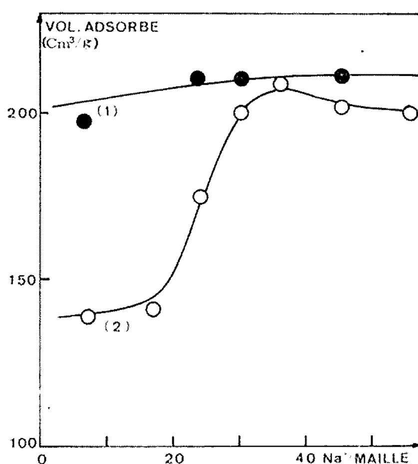


Fig. 1

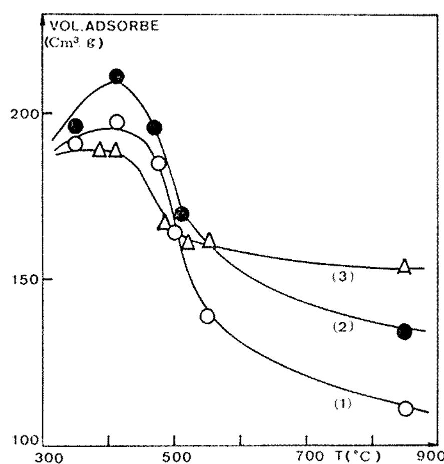


Fig. 2

Fig. 1. — Capacité d'adsorption d'azote des zéolithes Y en fonction de leur teneur en ion sodium.
(1) Forme ammoniée; (2) Forme protonique.

Fig. 2. — Variation de la capacité d'adsorption d'azote en fonction de la température de traitement des zéolithes $NaNH_4Y$ (six ions Na^+ par maille).

(1) $Na\,NH_4Y$ (56 Al/maille);
(2) $Na\,NH_4\,Y$ désaluminée (44,5 Al/maille);
(3) $Na\,NH_4\,Y$ désaluminée (35 Al/maille).

en forme protonique. Il s'avère que l'écart entre les volumes adsorbés par l'une ou l'autre forme dépend de la teneur en cation alcalin comme l'indique la figure 1. La courbe 1 (*fig.* 1) relative aux solides $NaNH_4Y$ à diverses teneurs en ions sodium est similaire à celle obtenue par Ward et Hansford ([3]) avec des catalyseurs du même type. Le volume adsorbé est pratiquement constant. Par contre, la courbe 2 (*fig.* 1) montre que le volume d'azote adsorbé par la forme protonique n'atteint les valeurs précédentes qu'aux fortes teneurs en cation ($Na^+ \geq$ 30-35 par maille). En deçà de ces teneurs les zéolithes sont beaucoup moins résistantes au traitement thermique à 550°. Leur texture évolue légèrement bien qu'il ait été vérifié que leur structure cristalline reste inchangée ([4]).

L'influence de la température de traitement sur la capacité d'adsorption des zéolithes Y ammoniées a été précisée et les résultats obtenus sont rapportés sur la figure 2. La courbe 1 est relative à la zéolithe normale $NaNH_4Y$ contenant six ions Na^+ par maille. Les courbes 2 et 3 concernent des zéolithes Y désaluminées contenant respectivement 44,5 et 35 aluminium par maille. Le volume d'azote adsorbé par le solide non désaluminé décroît rapidement entre 450 et 550° et a baissé de près de moitié après un chauffage à 850°. Ce résultat explique l'écart important

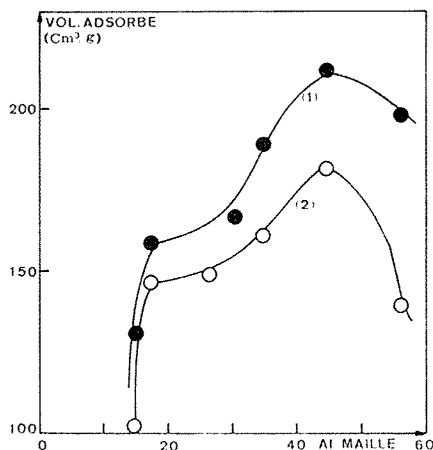


Fig. 3

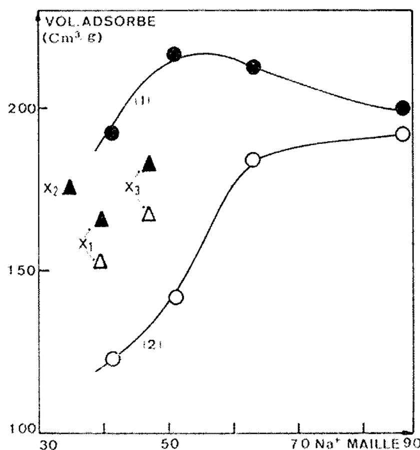


Fig. 4

Fig. 3. — Capacité d'adsorption d'azote des zéolithes désaluminées en fonction de leur teneur en aluminium.
(1) Forme ammoniée; (2) Forme protonique.

Fig. 4. — Capacité d'adsorption d'azote des zéolithes X en fonction de leur teneur en ions sodium.
●, ▲ Forme ammoniée; ○, △ Forme protonique.

relevé pour les solides à faible teneur en cation décrits dans la figure 1. Les zéolithes désaluminées supportent beaucoup mieux des traitements à température croissante. En particulier, le catalyseur qui a perdu le plus d'aluminium (courbe 3) est celui dont la capacité d'adsorption d'azote est la moins diminuée. Après traitement à 850° les capacités d'adsorption se placent en ordre inverse des teneurs en aluminium, ce qui indique un accroissement de la stabilité de la texture au fur et à mesure de la désalumination. Enfin, les trois courbes de la figure 2 montrent que la capacité d'adsorption est maximale après un traitement à 350-450°. Ce domaine de température correspond également à la désorption d'ammoniac et d'eau de ces solides [(1), (2)].

La variation de la capacité d'adsorption avec la teneur en aluminium a été étudiée au maximum de volume adsorbé, c'est-à-dire après traitement à 410°, avant toute variation importante de texture. Les courbes 1 et 2 de la figure 3 montrent une évolution semblable pour la forme ammoniée (courbe 1) et pour la forme protonique (courbe 2). Les valeurs élevées relatives à la zéolithe à 45 aluminium par maille se retrouvent dans les figures 2 et 3. La décroissance ultérieure est surtout importante pour le solide à 15 aluminium par maille. Ce résultat s'explique par l'élimination de silice du réseau et par sa mauvaise organisation cristalline révélée par diffraction X (4). Il est intéressant de noter que pour les solides ayant conservé une bonne structure cristalline l'écart diminue avec la teneur en aluminium entre les capacités d'adsorption des deux formes ammoniée et protonique. Il semble donc que le traitement à 550° préliminaire à l'obtention de la forme protonique ait de moins en moins d'effet destructeur sur la texture. Plus les solides sont désaluminées, plus leur forme protonique est stable du point de vue textural.

Les propriétés des zéolithes X sont très comparables à celles des solides Y ainsi qu'en témoignent les résultats de la figure 4 relatifs à l'évolution de la quantité d'azote adsorbé en fonction de la teneur en ions sodium. Les solides contenant moins de 40-45 cations par maille ne sont pas décrits car leur structure cristalline est perturbée. La forme $NaNH_4X$ (courbe 1) conserve une très bonne capacité d'adsorption alors que celle de la forme NaHX diminue avec le nombre de cations. De même, des résultats obtenus avec des zéolithes X désaluminées contenant de 69,3 à 41,7 atomes d'aluminium par maille montrent que la texture de la forme protonique est stabilisée par la désalumination.

En conclusion, cette étude a montré que la désalumination ou les teneurs élevées en cation augmentent la stabilité thermique de la texture des zéolithes mesurée par leur capacité d'adsorption d'azote.

Mme R. Beaumont a fourni tous les échantillons étudiés.

(*) Séance du 28 février 1972.

(1) J. Turkevich, *Catal. Rev.*, 1, 1967, p. 1.
(2) Y. Ben Taarit, *Thèse*, Lyon, 1971.
(3) J. W. Ward et R. C. Hansford, *J. Catal.*, 13, 1969, p. 364.
(4) R. Beaumont, *Thèse*, Lyon, 1971.

Institut de Recherches sur la Catalyse,
C. N. R. S.,
39, boulevard du Onze-Novembre 1918,
69-Villeurbanne, Rhône.
et
Université Claude Bernard,
Lyon-I,
Laboratoire de Chimie appliquée.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur une régulation à écart proportionnel de l'oxygénation ou de l'hydrogénation électrolytique d'un gaz.* Note (*)

de MM. **Jean-Jacques Oehlig, Alain Jamet** et **Alain Duquesnoy**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs discutent des conditions optimales d'obtention, à haute température, de pressions partielles d'oxygène comprises entre 1 et 10^{-15} atm par oxygénation ou hydrogénation électrolytique d'un gaz. Ils proposent un système de régulation à écart proportionnel du débit d'électrolyse et en donnent le schéma synoptique de principe. Leurs résultats expérimentaux mettent en évidence l'influence d'un facteur gain sur la valeur et la conservation d'un état stable dans le temps.

A haute température, la résistance électrique des oxydes non stœchiométriques CoO et $Nb_2O_{5\alpha}$ est très sensible aux variations de la pression

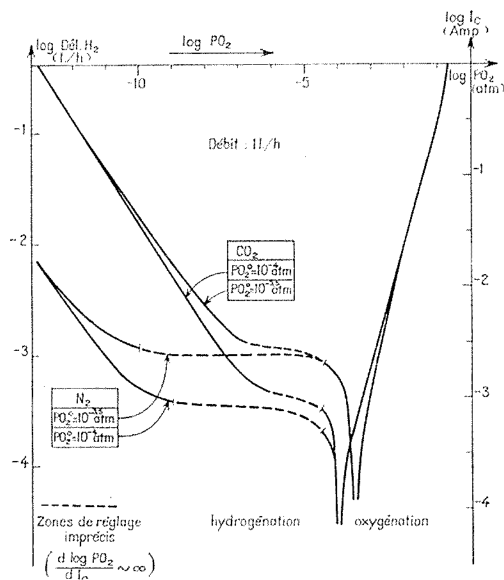


Fig. 1. — Variations en fonction des p_{O_2}, de l'intensité I_c de l'électrolyse continue nécessaire à leur réalisation. Diagrammes log I_c (amp), log p_{O_2} (atm) pour des gaz différents, mais de débit identique (1 l/h).

Lors d'une hydrogénation, la condition d'obtention d'une p_{O_2} stable est donnée par les courbes du diagramme log D_{el}; log p_{O_2}. Dans l'appareil proposé ci-après, elle se traduit par une relation notée $f(D_{el}; V_s) = 0$.

partielle d'oxygène d'équilibre. La connaissance précise des lois isothermes $R_{oxyde} = f(p_{O_2})$ [(1), (2)] permet inversement d'utiliser ces composés comme sondes de mesure et de commande d'un générateur à p_{O_2} variable. Sur ce principe, le laboratoire a décrit un appareil de régulation en « tout

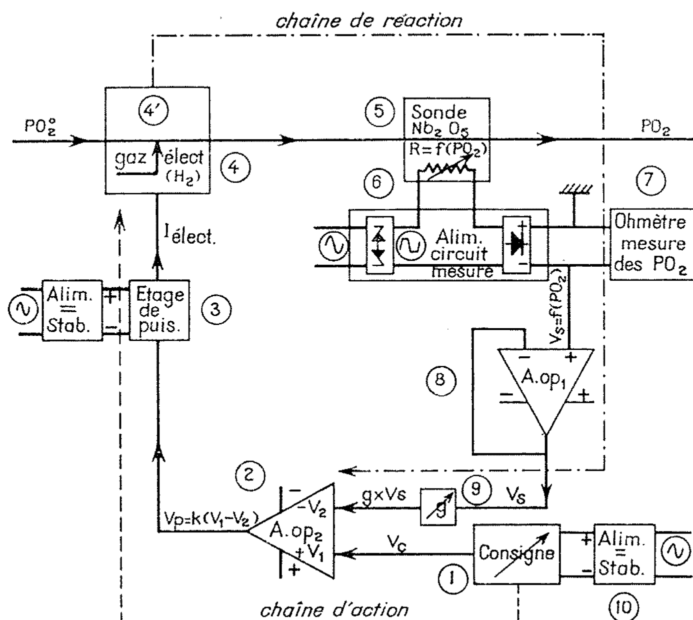


Fig. 2. — Synoptique de la régulation à écart proportionnel.

Chaîne d'action :

(1) Dispositif de consigne : applique le signal V_c, fonction de la p_{O_2} à obtenir, à la borne $+ V_1$ de (2);

(2) Amplificateur opérationnel n° 2 à circuits intégrés, utilisé en étage différentiel. k = constante caractéristique du montage. La tension de sortie $V_p = k\ (V_c - g.V_s)$ polarise la base de (3);

(3) Étage de puissance linéaire à transistors *p-n-p*;

(4) Cuve à électrolyse alimentée par (3), fournit $D_{él}$.

Chaîne de réaction :

(4′) Réalisation du mélange gaz vecteur-hydrogène;

(5) Sonde Nb_2O_{5x}, à 1000°C;

(6) et (7) Alimentation et ohmètre : mesure des p_{O_2} par la tension V_s;

(8) Amplificateur opérationnel n° 1 à circuits intégrés, monté en étage suiveur du signal V_s mesuré par (7);

(9) Gain de réaction ($0 < g < 1$) : applique $g.V_s$ sur $- V_2$ de (2);

(10) Alimentation stabilisée de haute performance utilisée pour (1), (2) et (8).

A tout instant, les paramètres contrôlés par les chaînes d'action et de réaction vérifient la relation $h\,[D_{él};\ (V_c - g.V_s)] = 0$.

ou rien » d'une électrolyse de l'eau qui assure l'oxygénation ($+ O_2$) ou l'hydrogénation ($+ H_2$) d'un gaz vecteur (N_2, CO_2, A, ...) [([3]) à ([6])]. On produit ainsi des tranches successives de gaz de compositions différentes qui, par mélange ultérieur, fournissent entre 1 et 10^{-15} atm, une p_{O_2} constante dans le temps à $\pm\ \Delta p_{O_2}$.

La précision d'un ensemble expérimental déterminé, fabriquant une certaine p_{O_2}, n'est acceptable ($\Delta p_{O_2}/p_{O_2} \leq 10^{-2}$) que lorsque l'intensité d'électrolyse I est correctement adaptée aux conditions d'homogénéisation

des gaz. Par suite, les valeurs possibles de I doivent être comprises dans un domaine ΔI, assimilable en première approximation à $(dI_c/d \log p_{O_2})_{p_{O_2}}$ avec I_c, intensité nécessaire à l'obtention de la p_{O_2} choisie par une électrolyse continue.

Les courbes $\log I_c = f(\log p_{O_2})$ de la figure 1, établies pour divers gaz de débit identique, montrent qu'il existe toujours une zone de pressions

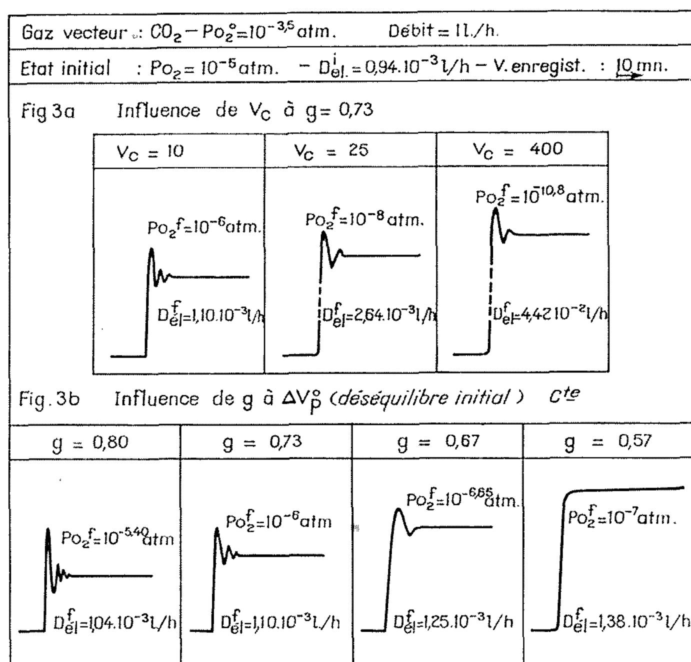


Fig. 3 *a* et 3 *b*. — Enregistrements graphiques des variations de la p_{O_2} en fonction du temps montrant les rôles respectifs de la tension de consigne V_c et du gain g lors du passage de $p^i_{O_2}$ à $p^f_{O_2}$.

d'oxygène (vers 10^{-6}-10^{-7} atm) difficilement réalisables sans oscillations importantes $(\Delta p_{O_2}/p_{O_2} > 10^{-2})$ car $(dI_c/d \log p_{O_2})_{p_{O_2}}$ tend vers zéro et la latitude de réglage ΔI de l'intensité y est très petite. En fait, une p_{O_2} n'est accessible avec précision dans ce domaine que par une électrolyse continue de débit $D_{él}$ constant, telle que le point représentatif du système soit situé sur la courbe de la figure 1 correspondant aux caractéristiques du gaz vecteur.

Nous avons résolu ce problème avec l'installation schématisée dans la figure 2 pour une de ses possibilités d'emploi, sonde Nb_2O_{5-x} et hydrogénation. Il s'agit essentiellement d'une régulation à écart proportionnel qui asservit les valeurs du débit d'électrolyse $D_{él}$ à celles de la tension aux

bornes de la sonde V_s, directement liée à la p_{O_2}. Cette technique convient parfaitement car elle permet toujours l'établissement d'un régime stationnaire dans lequel les paramètres contrôlés vérifient simultanément les lois relatives aux opérations des chaînes d'action et de réaction

$$h\,[D_{él};\,(V_c - g.V_s)] = 0,$$

et à la condition d'obtention d'une p_{O_2} : $f\,(D_{él};\,V_s) = 0$.

L'évolution du système lors du passage d'un état stable $(D^i_{él};\,V^i_s)$ à un autre $(D^f_{él},\,V^f_s)$ est fonction du déséquilibre initial

$$\Delta V^0_p = (V^f_c - V^i_c) - (g^f - g^i).V^i_s$$

réglable à volonté; elle est caractérisée par les variations de V_s dans le temps. Les enregistrements expérimentaux, rassemblés figure 3, mettent en évidence les rôles très différents de la tension de consigne et du gain :

Influence de V_c (*fig.* 3 *a*). — A gain constant, la valeur finale de la pression d'oxygène $p^f_{O_2}$ croît avec V_c.

Influence de g (*fig.* 3 *b*). — A ΔV^0_p constant, $p^f_{O_2}$ diminue quand g augmente ,ceci signifie que toute perturbation, introduite ici volontairement, est d'autant plus efficacement combattue que le gain est grand.

La réalisation d'une p_{O_2} donnée est donc déterminée par le réglage de la tension de consigne et la garantie de sa stabilité est assurée par un gain élevé.

(*) Séance du 21 février 1972.

(1) A. Duquesnoy et F. Marion, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2862.

(2) J.-J. Oehlig, H. Le Brusq et F. Marion, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1774.

(3) A. Duquesnoy et F. Marion, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 77-79.

(4) A. Duquesnoy, *Revue des Hautes Températures et Réfractaires*, 3, 1965, p. 201-223 et *Thèse*, Lille, 1966.

(5) H. Le Brusq, J.-J, Oehlig, J.-P. Delmaire et A. Duquesnoy, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3913-3916.

(6) F. Marion, H. Le Brusq et J.-J. Oehlig, *Chim. Anal.*, 51, n° 6, juin 1969.

Laboratoire
des Matériaux semi-conducteurs,
U. E. R. des Sciences exactes
et naturelles,
33, *rue Saint-Leu,*
80-*Amiens, Somme.*

SPECTROGRAPHIE PHYSICOCHIMIQUE. — *Étude spectrographique de l'émission de fils explosés sous différentes pressions.* Note (*) de MM. **Claude Triché** et **Germain Pérarnau**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'étude des raies d'absorption dans un spectre d'émission de fils explosés a montré, conformément aux théories concernant l'élargissement par résonance, que la largeur des raies de l'élément composant le fil métallique est proportionnelle à la pression environnante. En outre, le volume du nuage de vapeur croît avec la puissance de la source.

Lorsqu'on fait exploser un fil métallique en déchargeant une batterie de condensateurs, on obtient généralement un spectre présentant un fond continu sur lequel apparaissent des raies d'émission et d'absorption. Dans une étude précédente ([1]), l'influence de la tension, de la capacité, du diamètre et de la longueur du fil sur la largeur des raies d'absorption a été expliquée en introduisant la notion de puissance disponible par atome : la largeur d'une raie est d'autant plus grande que la puissance disponible par atome est plus faible.

D'autre part, nous avons observé que les raies d'absorption sont symétriques et admis que leur élargissement est un élargissement par résonance (cas d'un fil métallique pur) ([2]).

Or la puissance par atome n'est pas le seul paramètre susceptible de faire varier la largeur des raies d'absorption; en effet, dans une série d'alliages binaires de concentration variable, toutes choses restant égales par ailleurs (tension, capacité, temps de décharge) on peut mettre en évidence les influences respectives des élargissements par résonance et par atomes étrangers sur la largeur des raies d'absorption ([2]).

Toutes les décharges avaient eu lieu à l'air à la pression atmosphérique et bien qu'au moment de l'explosion, la pression due à l'onde de choc soit élevée ([3]), il nous paraît intéressant d'étudier à puissance par atome constante, l'influence de la pression du milieu environnant sur la largeur des raies d'absorption. On sait, d'autre part ([4]), que dans les lampes à vapeur de mercure à haute pression, la largeur des raies d'absorption croît avec la pression.

Dispositif expérimental. — Nous utilisons le même dispositif que dans les travaux précédents ([1]), mais l'ensemble électrodes de graphite et fil métallique se trouve dans un vase à réaction fermé avec fenêtre de quartz. La batterie de condensateurs a une capacité de 2 mF et peut atteindre une tension de 1000 V.

Étude du spectre d'un fil de cuivre. — Nous opérons dans l'argon, la tension étant de 800 V, et nous étudions les spectres émis par l'explosion

d'un fil (diamètre : 0,2 mm et longueur : 40 mm) dans la région visible et ultraviolette (à partir de 2 350 Å) pour des pressions de l'argon variant de 10 à 76 cm de mercure.

Le spectre obtenu après une vingtaine de décharges présente un fond continu et nous remarquons que la largeur des raies d'absorption croît avec la pression. En effet, la largeur des raies d'absorption 3 247,54 et 3 273,96 Å croît respectivement de 0,31 et 0,25 Å à 2,1 et 1,41 Å lorsque la pression de l'argon croît de 10 à 76 cm de mercure. D'autre part, nous constatons que les conditions de décharges restent les mêmes : le temps de décharge reste constant (200 μs) et le rapport d'intensité d'une raie d'arc (4 480,35 Å) et d'une raie d'étincelle (4 555,92 Å) reste également constant.

Interprétation des résultats. — D'après R. G. Breene ([5]), la largeur des raies dans le cas d'élargissement par résonance est proportionnelle à la densité N des atomes. En effet, quelle que soit la théorie adoptée concernant l'élargissement par résonance (statistique, de l'interruption ou de transfert d'énergie), la largeur d des raies est donnée par la relation

$$d = k \frac{e^2}{m \omega_0} f_{nm} \mathrm{N}, \tag{1}$$

k, constante (différente pour chaque théorie); e, charge de l'électron; m, masse de l'électron; ω_0, fréquence naturelle de l'électron et f_{nm}, force d'oscillateur relative à la transition n à m.

D'autre part, H. Jäger et W. Lochte-Holtgreven montrent, par une étude photographique que le diamètre du nuage de vapeur entourant la décharge croît lorsque l'explosion du fil a lieu à des pressions du gaz environnant de plus en plus faibles ([6]) : par suite, la densité des atomes se trouvant dans la vapeur prend des valeurs de plus en plus faibles :

$$d = k_1 \frac{\mathrm{N}_0}{\mathrm{V}}, \tag{2}$$

N_0, nombre total d'atomes (constant) et V, volume de la décharge.

Cette relation permet d'expliquer nos résultats expérimentaux puisque la largeur d'une raie d'absorption décroît lorsque le volume de la décharge croît, c'est-à-dire lorsque la pression environnante décroît.

Il nous paraît utile de montrer que ces conclusions sont en accord avec nos résultats antérieurs : en effet, nous avions montré que la largeur des raies d'absorption est d'autant plus grande que la puissance disponible par atome est plus faible. Cette variation peut être approximativement représentée par la relation la plus simple (en supposant que la fraction d'énergie dépensée dans le fil ou le milieu ambiant reste constante) :

$$d = k' \frac{\mathrm{N}_0}{\mathrm{P}}. \tag{3}$$

La comparaison des formules (2) et (3) conduit à supposer que le volume occupé par la décharge dans un fil métallique doit être d'autant plus grand que la puissance P de la source est plus élevée. Une étude photographique de la décharge révèle en effet que le volume du nuage de vapeur croît lorsque la puissance de la source augmente, la pression extérieure restant constante.

CONCLUSION. — A puissance disponible par atome constante, on a montré que lors de l'explosion de fils métalliques purs, la largeur des raies d'absorption est d'autant plus grande que la pression environnante est plus élevée; les théories concernant l'élargissement par résonance expliquent ces résultats. Cette conclusion entraîne le fait, confirmé par l'expérience, que le volume de la décharge croît avec la puissance de la source.

(*) Séance du 28 février 1972.

(1) CL. TRICHÉ, *J. Chim. Phys.*, 62, nº 3, 1965, p. 291-296.
(2) CL. TRICHÉ, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1722.
(3) NGUYEN VAN TRONG, *Comptes rendus*, 267, série B, 1968, p. 612.
(4) W. ELENBAAS, *The high pressure mercury vapour discharge*, North-Holland Publishing Company, 1951, p. 119; J. D. COBINE, Dover Publications, New York, 1958, p. 532.
(5) R. G. BREENE JR., *The shift and shape of spectral lines*, Pergamon Press, 1961, p. 231.
(6) H. JÄGER et W. LOCHTE-HOLTGREVEN, *Exploding Wires* par W. G. CHACE et H. K. MOORE, Plenum Press, New York, 4, 1968, p. 45.

Laboratoire de Spectrographie et Métallurgie,
Université Paul Sabatier,
Sciences,
118, *route de Narbonne,*
31-*Toulouse,*
Haute-Garonne
et
Institut du Génie chimique,
chemin de la Loge,
Empalot,
31-*Toulouse,*
Haute-Garonne.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude de l'action des sulfures sur la corrosion par piqûres des aciers inoxydables, à l'aide d'alliages de pureté élevée.* Note (*) de MM. **Bernard Rondot**, **Manuel da Cunha Belo** et **Jean Montuelle**, présentée par M. Georges Chaudron.

Il semble bien établi que l'on peut attribuer la plupart des piqûres observées sur les aciers inoxydables à un mécanisme « d'initiation » au niveau des inclusions présentes dans ce type d'alliage ([1]). Tout traitement métallurgique capable d'éliminer totalement les inclusions devrait par conséquent conduire à des alliages résistant à ce genre de corrosion. Cette idée s'est trouvée confirmée par l'étude du comportement d'austénites Fe-Cr-Ni très pures ([2]), préparées par fusion au four à plasma de métaux de très haute pureté et donc exemptes d'inclusions (sulfures, oxydes, silicates, etc.) [([3]), ([4])].

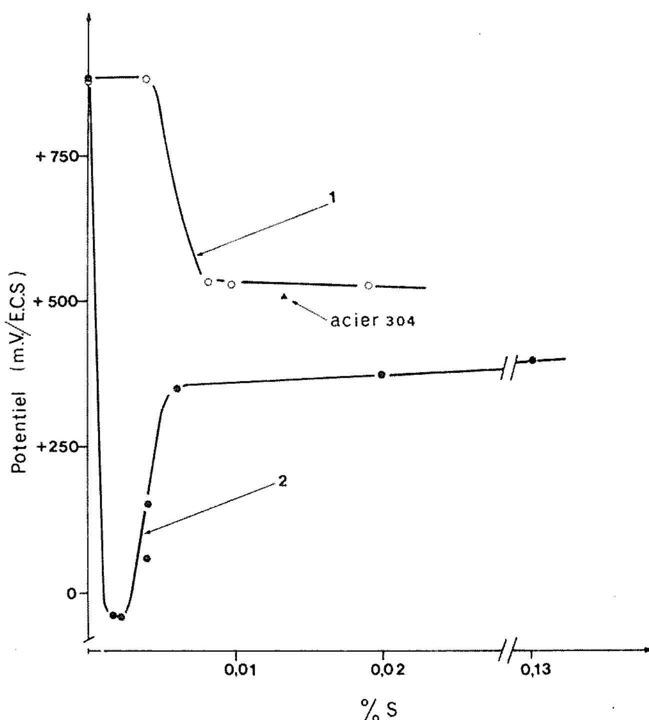
Ainsi, à titre d'exemple, nous indiquerons que, dans une solution de bicarbonate de sodium décinormale et sous un potentiel imposé à l'électrode d'acier de + 800 mV/E. C. S., la concentration en NaCl provoquant la rupture de la couche passive n'est que de 3,3 g/l s'il s'agit d'un acier d'origine industrielle du type Z 2 CN 18-10; dans les mêmes conditions expérimentales, la concentration critique relative à un acier inoxydable de très haute pureté (Cr 18 %, Ni 14 %) atteint 180 g/l.

L'importance particulière généralement accordée aux inclusions de sulfures sur le mécanisme de la corrosion par piqûres [([5]), ([6]), ([7])] nous a conduits à étudier l'influence sur ce phénomène de faibles additions de soufre pratiquées dans les alliages inoxydables très purs. Dans l'étude présentée ici, nous avons adopté comme critère de sensibilité à la corrosion par piqûres la mesure du potentiel de rupture des aciers inoxydables progressivement polarisés anodiquement (4 V/h) dans le milieu suivant : solution décinormale de bicarbonate de sodium additionnée de 7 g/l de NaCl et maintenue à 30°C ([8]). Les échantillons sont préalablement traités pendant 30 mn sous vide à 1050°C et refroidis rapidement sous vide.

Le diagramme de la figure (courbe 1) montre les conséquences des additions de soufre en quantités croissantes; cette courbe est relative à un acier très pur (Cr 18 %, Ni 14 %) exempt de manganèse. On observe que le potentiel de rupture ([9]) est très élevé pour les aciers les moins riches en soufre (+ 890 mV/E. C. S.) et qu'il commence à décroître lorsque la teneur en soufre atteint 0,005 % pour se stabiliser aux environs de + 500 mV/E. C. S. à partir de 0,01 % de soufre. La chute du potentiel est liée au début de la précipitation du sulfure de chrome dans la matrice.

Compte tenu de la présence de manganèse à une teneur de l'ordre du pour-cent dans les aciers industriels et également de l'affinité parti-

culière de cet élément pour le soufre, des expériences identiques ont été réalisées sur des alliages très purs (Cr, 18 %; Ni, 14 %; Mn, 1,25 %) renfermant une concentration croissante en soufre. La courbe 2 indique une évolution du potentiel de rupture tout à fait différente de celle des



Influence de la teneur en soufre sur le potentiel de rupture des alliages de haute pureté :

Courbe 1 : acier de décomposition 18 % Cr-14 % Ni.
» 2 : » » 18 % Cr-14 % Ni-1,25 % Mn.
(Électrolyte : $NaHCO_3$ 0,1 M + 7 g NaCl/l à 30°C; vitesse de déplacement du potentiel : 4 V/h).

Le point — indique, dans les mêmes conditions expérimentales, la valeur du potentiel de rupture d'un acier industriel. (Cr = 19,1 %, Ni = 9,6 %, Mn = 1,70 %, S = 0,0130, C = 0,02 %).

alliages exempts de manganèse. On observe une chute rapide et importante de potentiel dès l'introduction des premières traces de soufre dans l'alliage. Le potentiel de rupture présente un minimum pour les teneurs en soufre voisines de 0,002 % et devient ensuite plus positif pour les concentrations plus élevées de cet élément. Signalons qu'en absence de soufre l'addition de manganèse (1 à 3 %) est sans influence sur le potentiel de rupture des alliages de haute pureté.

Nous attribuons la chute importante de la résistance à la corrosion par piqûres des aciers à la disparition quasi totale de la solubilité du soufre dans ces alliages renfermant du manganèse. Le minimum de résistance à la corrosion par piqûres correspondrait à la précipitation d'un sulfure très riche en manganèse. Par contre, nous attribuons l'amélioration du comportement, constatée sur les alliages renfermant plus de 0,002 à 0,003 % de soufre, à une modification de la nature chimique des précipités : le chrome pourrait se substituer partiellement au manganèse dans les précipités de sulfure au fur et à mesure que croît la concentration en soufre; cette substitution est en effet connue pour augmenter la résistance chimique et la conductibilité électrique des sulfures [10].

En définitive, notre étude permet de tirer quelques conclusions dans un domaine où n'existent que très peu de données expérimentales précises, celui de la solubilité du soufre dans les aciers inoxydables. Si dans la solution solide austénitique Fe-Cr-Ni du type 18-10 exempte de manganèse, la solubilité du soufre est de l'ordre de 0,0050 %, elle devient pratiquement nulle dans les alliages de ce type renfermant du manganèse. Il résulte de nos observations une conséquence importante concernant la résistance à la corrosion des aciers inoxydables renfermant du manganèse : l'existence, dans le domaine des très faibles concentrations en soufre (20.10^{-6} environ), d'une très forte sensibilité à la corrosion piqûres, bien supérieure à celle qui caractérise les aciers à teneur en soufre nettement plus élevée.

(*) Séance du 28 février 1972.

[1] MM. Gerhard, H. Wagner, A. Desestret, H. Coriou et L. Grall, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1093.

[2] G. Chaudron, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1097.

[3] B. Rondot, P. Antoniucci, J. Montuelle et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 363.

[4] J. C. Durand, B. Rondot et J. Montuelle, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 68, 1971, p. 639.

[5] B. E. Wilde et J. S. Armijo, *Corrosion* (N. A. C. E.), 23, 1967, p. 208.

[6] M. Smialowski, Z. Szklarska Smialowska, M. Rychcik et A. Szummer, *Corrosion Science*, 9, 1969, p. 123.

[7] G. Wranglen, *Corrosion Science*, 9, 1969, p. 585.

[8] C. Vanleugenhaghe, L. Klimczak-Mathieu, J. Meunier et M. Pourbaix, *Corrosion Science*, 2, 1962, p. 29.

[9] Il faut signaler que dans le cas d'alliages très purs, la destruction du film passif au « potentiel de rupture » est en fait provoquée par le mécanisme de dégagement de l'oxygène.

[10] M. Henthorne, *Corrosion* (N. A. C. E.), 26, 1970, p. 26.

Centre d'Études
de Chimie métallurgique
du C. N. R. S.,
15, rue Georges-Urbain,
94-Vitry-sur-Seine,
Val-de-Marne.

MÉTALLURGIE. — *Sur l'étude, par mesure d'amortissement interne, de l'interférence entre recristallisation et transformation allotropique du cobalt.* Note (*) de MM. **Guy Bouquet** et **Bernard Dubois**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'apparition vers 440°C d'un maximum aigu dans l'évolution de l'amortissement interne du cobalt écroui par laminage puis soumis à des recuits à températures croissantes, semble être liée à l'intervention de la transformation allotropique que subit le métal à cette température.

Les spectres amortissement interne-température de recuit, pour des éprouvettes de cobalt respectivement laminées de 20 et 30 %, ont été tracés pour des températures s'échelonnant de 20 à 500°C (*fig.* 1). Les

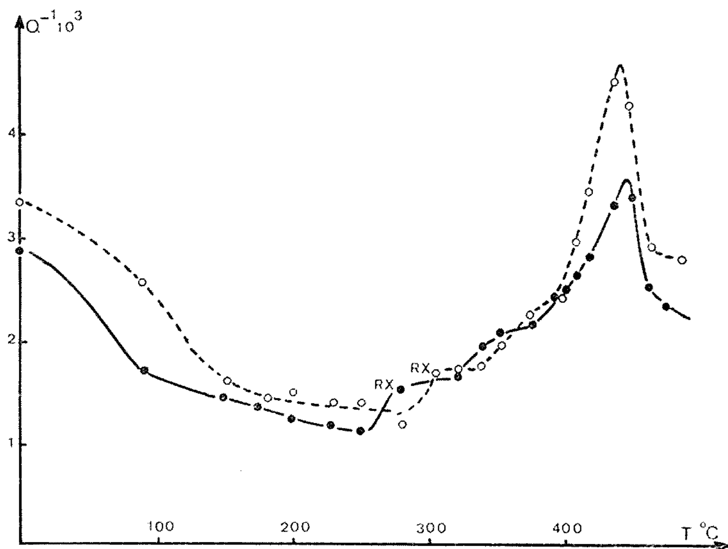


Fig. 1. — Spectres d'amortissement interne en fonction de la température de recuits isochrones de 3 h.

—●— Éprouvette laminée de 30 %;

- -○- - » » 20 %.

Aux points marqués RX le début de recristallisation a été décelé par diffraction X.

mesures étaient réalisées, à la température ambiante, sur un pendule de Collette oscillant à la fréquence de 0,5 Hz. Nous constatons, pour les éprouvettes étudiées, l'apparition d'un maximum d'amortissement interne à 440°C, identique à celui déjà observé sur un cobalt déformé de 40 % (1). Un tel phénomène a été attribué, pour divers métaux, à la fin de recristal-

lisation [(2) à (5)]. Cependant, dans le cas du cobalt, il convient d'envisager l'effet de la transformation allotropique. En effet, la température à laquelle apparaît le maximum de frottement interne est voisine de la température de transformation h. c. → c. f. c. et indépendante du taux d'écrouissage.

L'étude micrographique présentée sur la figure 2 permet de mettre en évidence le rôle de la transformation allotropique sur la fin de la

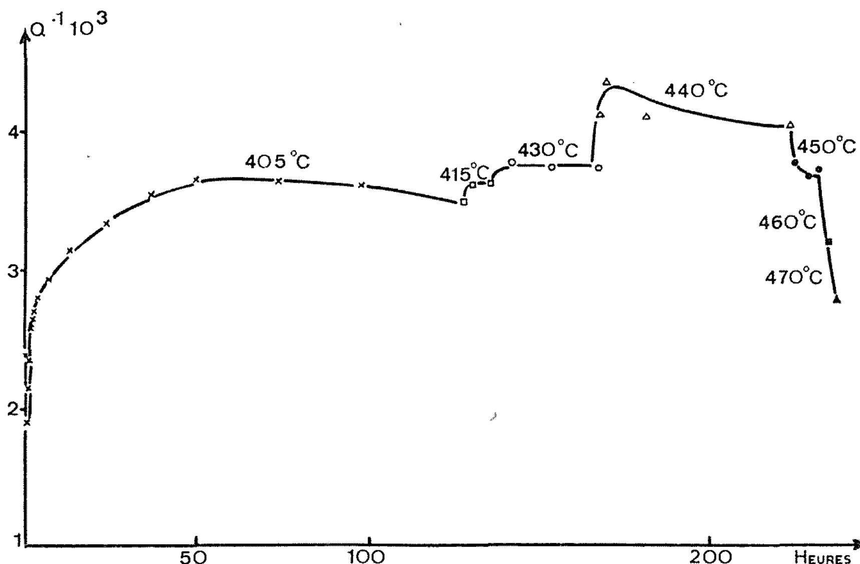


Fig. 3. — Variation de l'amortissement interne d'un cobalt laminé de 40 % et soumis à des recuits isothermes cumulatifs de durées variables.

recristallisation. Après recuit à 440°C, les taux de recristallisation des éprouvettes déformées de 20 et 30 % sont notablement différents (*fig.* 2 A et 2 C). Quand la température de recuit atteint 450°C, le frottement interne diminue et l'on observe simultanément la fin de la recristallisation et l'apparition des stries caractéristiques du changement de phase (*fig.* 2 B et 2 D). Ceci est particulièrement visible sur l'éprouvette laminée de 20 %, où l'on retrouve à 450°C les contours des gros grains

Explication des Planches

Planche I

Fig. 2 (G × 380) :

A et C : Structures de recristallisation, après recuit à 440°C, d'éprouvettes laminées respectivement de 30 et 20 %.

B et D : Mêmes éprouvettes que A et C respectivement mais après recuits à 450°C.



Fig. 2 A



Fig. 2 B



Fig. 2 C



Fig. 2 D



Fig. 4 A



Fig. 4 B

Planche II

Fig. 4 (G × 380). — Structure granulaire de l'éprouvette étudiée figure 3.

A : Après recuit à 405°C.

B : Après recuit de 18 h à 440°C. On note sur cette micrographie les traces de la transformation allotropique.

déjà apparus en phase hexagonale, au sein d'une matrice recristallisée à grains fins en phase cubique à faces centrées (*fig.* 2 D).

Nous pouvons donc dire que la transformation allotropique termine la recristallisation. Aussi pour séparer les influences respectives de ces deux phénomènes sur le frottement interne, nous avons tenté d'achever complètement la recristallisation avant la transformation allotropique en augmentant à la fois le taux d'écrouissage et la durée du traitement thermique.

Sur un échantillon de cobalt laminé de 40 %, des recuits isothermes cumulatifs, et de durées variables, ont été effectués en partant d'une température de 405°C. Les résultats relatifs à la variation de l'amortissement interne avec le temps de recuit à différentes températures sont portés sur la figure 3. A température donnée, dès qu'un palier est atteint dans cette courbe, l'éprouvette subit une nouvelle série de recuits isothermes à température plus élevée. L'importante augmentation d'amortissement interne enregistrée à 405°C, au début de la courbe, est en relation avec une évolution rapide de la recristallisation. Le palier observé ensuite à cette même température, traduit le ralentissement puis l'achèvement de la recristallisation comme on peut le voir en microscopie optique (*fig.* 4 A). Aux températures plus élevées la structure granulaire se perfectionne, entraînant une augmentation corrélative de l'amortissement interne. A 440°C, température à laquelle l'amortissement interne commence à diminuer, l'examen micrographique de l'échantillon décèle les premières traces de la transformation allotropique (*fig.* 4 B). Il semble donc bien que la chute d'amortissement interne au-delà de 440°C soit en relation avec la transformation allotropique.

D'après nos résultats, on peut considérer que la transformation allotropique accélère la fin de la recristallisation dans le sens d'une élimination des dislocations d'écrouissage. Par suite, la chute d'amortissement interne au-delà de 440°C pourrait être due à un réancrage mutuel des dislocations restantes [5]. Cependant, les dissociations et les recombinaisons de dislocations à l'origine de la transformation de phase du cobalt [6] doivent influencer la variation d'amortissement interne. Outre une élimination aux joints des grains [7], les dislocations peuvent voir leur mobilité diminuée par interaction avec les défauts d'empilement et les impuretés.

Nous nous proposons d'examiner, à l'aide de la microscopie électronique, si ces phénomènes peuvent être à l'origine de la chute d'amortissement interne observée à 440°C.

(*) Séance du 21 février 1972.
(1) B. Dubois et G. Bouquet, *J. Phys.*, 32, 1971, p. 201.
(2) M. E. de Morton, *Trans A. I. M. E.*, 221, 1961, p. 395.
(3) R. Kamel et E. A. Attia, *Acta Met.*, 9, 1961, p. 1047.
(4) P. M. Robinson et P. N. Richards, *Phil. Mag.*, 11, 1965, p. 407.
(5) B. Dubois et O. Dimitrov, *Mém. scient. Rev. Met.*, 64, 1967, p. 641.
(6) A. Seeger, *Z. Metallk.*, 47, 1956, p. 653.
(7) C. R. Houska, B. L. Averbach et M. Cohen, *Acta Met.*, 8, 1960, p. 81.

G. B. :
13, *Résidence d'Estienne d'Orves,*
rue de Vauhallan,
91-*Palaiseau, Essonne.*
et
Laboratoire de Métallurgie,
École Nationale Supérieure de Chimie
de Paris,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris,* 5e.

MÉTALLURGIE. — *Étude de la cavitation par fluage d'alliages de magnésium à l'aide de mesures de densité.* Note (*) de Mme **Marguerite Henckes-Viatte**, MM. **Francis Dabosi** et **Michel Weisz**, présentée par M. Paul Bastien.

La présente Note concerne l'analyse de la cavitation par fluage d'un alliage de magnésium. Cette étude met en jeu, d'une part des mesures de densité, d'autre part des examens métallographiques permettant de préciser la forme des cavités. Le cisaillement intergranulaire et la diffusion lacunaire apparaissent comme simultanément responsables de la croissance des cavités.

La rupture intergranulaire par fluage de nombreux alliages peut résulter de la croissance de cavités le long des joints normaux à l'axe de traction. Dans cette étude, consacrée à un alliage de magnésium $MgAl_{0,8}Si_{0,25}$, l'analyse de la cavitation met en œuvre des mesures de densité selon la méthode de Ratcliffe ([1]) et des examens au microscope électronique à balayage. La variation de densité relative du corps d'une éprouvette $\Delta d/d$, déterminée pour des valeurs croissantes de la déformation, est connue à $\pm 2.10^{-5}$ près.

Nos résultats expérimentaux vérifient les relations suivantes :

— d'une part, en fonction du temps t, $\Delta d/d = K_1 t^p$ (*fig.* 1). p est une fonction croissante de la déformation ε; à 250 et 350°C, il prend la valeur de 3,5 au cours du fluage secondaire et en début de période tertiaire et reste voisin de 3 à 500°C;

— d'autre part, en fonction de ε, $\Delta d/d = K_2 \varepsilon^n$ (*fig.* 2); n, voisin de 3 à 250 et 350°C, décroît avec ε à 500°C.

Deux théories sont essentiellement proposées pour rendre compte de la croissance des cavités par diffusion de lacunes à partir de sources localisées sur les joints.

Hull et Rimmer ([2]), dans l'hypothèse de la conservation en cours de fluage d'un nombre de cavités N constant, définissent la relation $\Delta d/d = K'_1 t^{1,5}$; si N croît linéairement avec t, l'exposant de cette relation devient égal à 2,5, en négligeant la variation de l'espacement a des cavités.

Cette expression, vérifiée pour le magnésium pur ([3]), n'est pas suivie dans notre cas. Si a varie en fonction de t, l'exposant devient égal à 3 ([4]); cette valeur est égale à celle obtenue à 500°C, sous une contrainte de 0,15 kg/mm^2 mais demeure inférieure à celle trouvée dans les autres cas ($p = 3,5$).

Une seconde théorie, proposée par Speight et Harris ([5]) met en jeu un modèle différent de diffusion lacunaire. Son application par Greenwood ([6]), associée à l'hypothèse d'une croissance linéaire de N avec ε, conduit à la relation $\Delta d/d = K_3 \varepsilon t$. Cette expression, suivie dans le cas du cuivre ([6]) et du nickel ([7]), n'est pas vérifiée pour l'alliage MgAlSi (*fig.* 3).

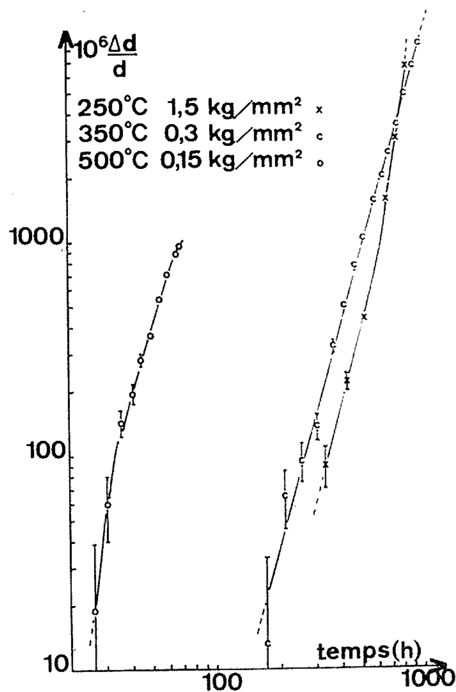


Fig. 1

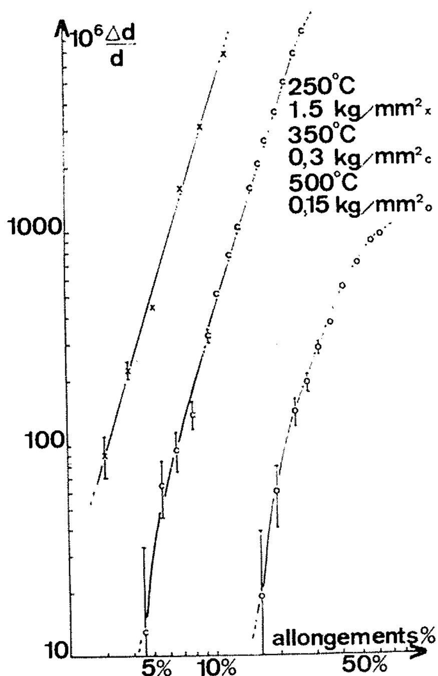


Fig. 2

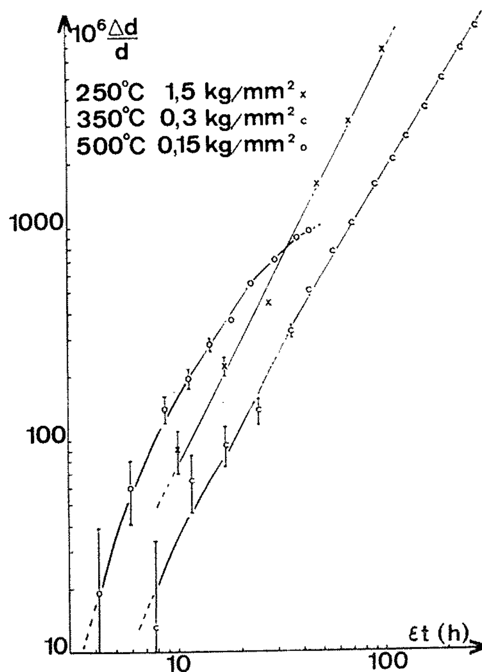
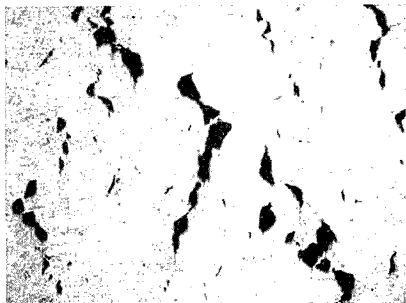
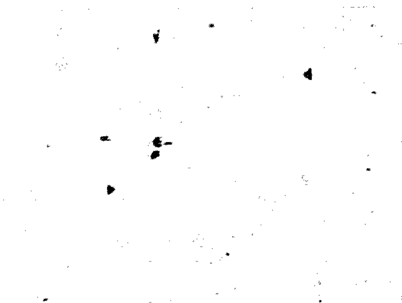


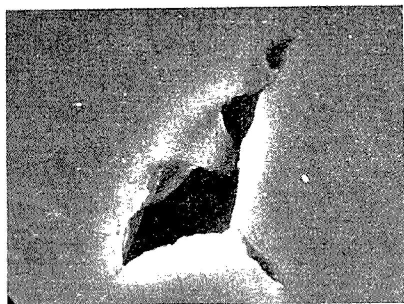
Fig. 3

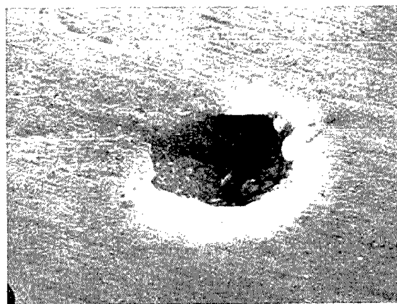
Ces divergences peuvent trouver leur origine dans le rôle joué par la déformation intergranulaire sur la croissance des cavités.

Plusieurs auteurs [(8), (9), (10)] ont souligné l'effet du glissement intergranulaire, du moins pour les valeurs élevées de la contrainte. L'analyse théorique d'Evans (11) conduit à une variation linéaire de $\Delta d/d$ en fonction


Fig. 4 *a*


Fig. 4 *b*


Fig. 5 *a*


Fig. 5 *b*

Examen, après fluage, de coupes longitudinales d'éprouvettes polies mécaniquement :

Fig. 4 (G × 30) : en microscopie optique.

Fig. 5 (G × 1500) : en microscopie électronique à balayage.

Les références (*a*) et (*b*) désignent respectivement les conditions d'essais de fluage 250°C, 1,5 kg/mm² et 500°C, 0,15 kg/mm².

de ε, suivie d'une évolution plus rapide, seulement au voisinage de la rupture. La valeur de l'exposant n de la seconde loi expérimentale proposée — voisine de 3 — est trop élevée pour relever de ce mécanisme.

Aucun des mécanismes précédents ne permet, à lui seul, d'expliquer nos observations. Nous pensons qu'ils participent simultanément à la croissance des cavités, à des degrés variables selon les domaines de température et de contrainte. A 500°C, nos résultats vérifient l'un des modèles de croissance par diffusion de lacunes (4). Vers 300°C, Evans (12) a mis

en évidence un « creux » de ductilité pour l'alliage $MgAl_{0,8}$, en relation avec une tendance accrue à la cavitation et au glissement intergranulaire. Ce dernier jouerait donc un rôle important, à basse température, pour la croissance des cavités; cependant, la méthode d'analyse proposée par Evans n'est pas applicable à notre étude [11].

L'observation de la forme des cavités au microscope électronique à balayage conduit à des conclusions semblables.

A basse température, le nombre élevé (*fig.* 4 *a*) et les contours déchiquetés des cavités (*fig.* 5 *a*) formant des fissures intergranulaires constituent la manifestation d'un cisaillement important au niveau des joints. En revanche, à 500°C, la diffusion lacunaire conduit à des cavités aux contours plus arrondis (*fig.* 5 *b*), en nombre plus faible (*fig.* 4 *b*).

En conclusion, les observations microscopiques, associées aux mesures de densité, de l'alliage $MgAl_{0,8}\,Si_{0,25}$ démontrent que deux mécanismes principaux — le cisaillement intergranulaire et la diffusion de lacunes issues des joints — participent simultanément à la croissance des cavités, au cours du fluage, la part relative de chacun des processus dépend du domaine de température et de contrainte des essais.

(*) Séance du 28 février 1972.

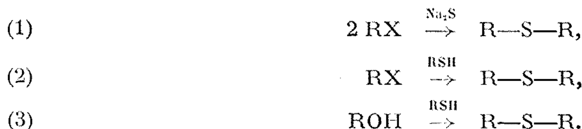
(1) R. T. Ratcliffe, *Brit. J. Appl. Phys.*, 16, 1965, p. 1193.
(2) D. Hull et D. E. Rimmer, *Phil. Mag.*, 4, 1959, p. 673.
(3) R. T. Ratcliffe et G. W. Greenwood, *Phil. Mag.*, 12, 1965, p. 59.
(4) G. W. Greenwood, *Phil. Mag.*, 8, 1963, p. 707.
(5) M. V. Speight et J. E. Harris, *Met. Sci. J.*, 3, 1969, p. 234.
(6) G. W. Greenwood, *Phil. Mag.*, 19, 1969, p. 423.
(7) D. A. Woodford, *Met. Sci. J.*, 3, 1969, p. 234.
(8) A. Gittins et H. D. Williams, *Phil. Mag.*, 16, 1967, p. 849.
(9) A. L. Wingrove, *J. Mat. Sc.*, 4, 1969, p. 789.
(10) J. O. Stiegler, K. Farrell, B. T. M. Loh et H. E. Mac Loy, *Trans. A. S. M.*, 60, 1967, p. 494.
(11) H. E. Evans, Rapport CEGB/RD/B/N 1789, 1970.
(12) H. E. Evans, *Met. Sci. J.*, 3, 1969, p. 33.

Département de Technologie,
Service de Recherches
métallurgiques appliquées,
C. E. A., B. P. n° 2,
91-*Gif-sur-Yvette, Essonne.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Modifications chimiques sur des modèles des* cis-1.4 *polyisoprènes : synthèse de sulfures de dialkyle et étude de la formation de ponts monosulfure.* Note (*) de MM. **Pierre-François Casals** et **Jacques Francaix**, présentée par M. Georges Champetier.

En vue d'une modélisation du phénomène de vulcanisation du caoutchouc, nous étudions dans le présent travail la possibilité de réaliser, entre molécules modèles de ce polymère, des ponts monosulfure par des réactions de couplage et de substitution. Les meilleurs résultats ont été obtenus par action d'un thiol sur un halogénure ou sur un alcool tertiaire. La présente étude permet de définir les conditions à réaliser pour une extension du pontage au cas du caoutchouc naturel.

La vulcanisation des polysioprènes par le soufre conduit à la formation de ponts polysulfure très variés entre les chaînes. L'étude des conditions dans lesquelles pourraient s'établir de façon régulière des ponts à faible nombre d'atomes de soufre entre deux chaînes polyisopréniques présente un intérêt certain. On doit alors assurer une localisation régulière de ces ponts le long de la chaîne et contrôler la constance de leur longueur. L'étude de l'action du soufre sur des alcènes ([1]), des diènes ou des polyènes ([2]) a montré que même dans ce cas la réaction est complexe et qu'il est difficile de contrôler la longueur des ponts. Des chaînes polysulfure se forment au début puis se raccourcissent au cours de la réaction [([1]), ([3])] en même temps que diverses cyclisations se produisent [([1]), ([4])]. Les mêmes phénomênes sont observés lorsqu'on fait réagir le soufre en présence d'amines sur des alcènes ([5]) ou des diènes ([6]), les chaînes formées étant toutefois plus courtes et moins diversifiées. Dans ces conditions il nous a paru intéressant d'étudier, dans un premier temps, la possibilité de réaliser des ponts monosulfure entre molécules modèles par des réactions de couplage ou de substitution effectuées à partir de groupements susceptibles d'être introduits sur la chaîne polyisoprénique du caoutchouc. A cette fin nous décrivons la synthèse de sulfures de dialkyle R_2S dans lesquels le groupe R reproduit le motif du polymère caoutchouc. Nous avons étudié trois méthodes générales utilisables dans le cas du caoutchouc et qui mettent en jeu les réactions suivantes :



(1) $$2\,RX \xrightarrow{Na_2S} R\text{—}S\text{—}R,$$

(2) $$RX \xrightarrow{RSH} R\text{—}S\text{—}R,$$

(3) $$ROH \xrightarrow{RSH} R\text{—}S\text{—}R.$$

La première s'effectue en milieu neutre aqueux, la seconde en milieu basique. Ces deux procédés nous ont donné de mauvais résultats lorsque nous avons cherché à obtenir des sulfures ditertiaires. Nous avons alors

utilisé la troisième méthode ([7]), l'action d'un thiol sur un alcool effectuée en milieu acide. Nous avons utilisé pour les réactions (2) et (3) un thiol dont la structure est proche des modèles : le méthyl-5 octène-5 thiol-4 que nous avons préparé par la séquence suivante (*fig.* 1), le sulfonate de départ étant obtenu ([8]) par sulfonation du méthyl-4 octène-4.

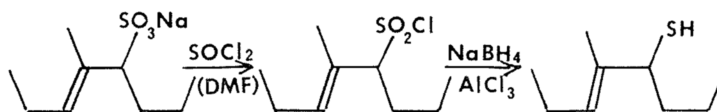


Fig. 1

Nous avons remplacé ce thiol très polymérisable, dans la plupart des essais et pour une première étude, par un thiol de structure approchante : le butane thiol-2 (VIII). Nous décrirons dans une publication ultérieure les résultats obtenus avec le méthyl-5 octène-5 thiol-4. Ces trois réactions ont été appliquées aux substrats suivants :

1° *le chloro-4 méthyl-4 octane* (I) : $É_{15}$ 70°C; n_D^{21} 1,3240. RMN, δ (CH_3) : $1{,}47.10^{-6}$;

2° *le bromo-4 méthyl-4 octane* (II) : $É_8$ 67°C. RMN, δ (CH_3) : $1{,}64.10^{-6}$;

3° *le chloro-5 méthyl-4 octène-3* (III) : $É_{0,1}$ 26°C. Infrarouge, ν (C=C) : 1665 cm^{-1}. RMN : triplet (1 H), $\delta = 5{,}50.10^{-6}$ (H—C=C); singulet (3 H), $\delta = 1{,}70.10^{-6}$ (CH_3—C=C);

4° *le bromo-5 méthyl-4 octène-3* (IV) : $É_6$ 62°C. Infrarouge, ν (C=C) : 1660 cm^{-1}. RMN : singulet (3 H), $\delta = 1{,}70.10^{-6}$ (CH_3—C=C); quintuplet (2 H), $\delta = 1{,}94.10^{-6}$ (CH_2—C=C); triplet (1 H), $\delta = 4{,}42.10^{-6}$ (H—C—Br); triplet (1 H), $\delta = 5{,}52.10^{-6}$ (H—C=C);

5° *le méthyl-4 octanol-4* (V) : $É_{19}$ 88°C, n_D^{23} 1,4300. Infrarouge, ν (OH) : 3 380 cm^{-1}. RMN : singulet (3 H), $\delta = 1{,}32.10^{-6}$ (CH_3—C—OH).

Ces substrats ont été choisis selon deux critères : possibilité de modéliser tous les cas pouvant se présenter lors de l'extension de l'étude au cas du caoutchouc naturel et obtention aisée à partir d'un modèle ([9]) de ce polymère : le méthyl-4 octène-4.

Les halogénures (I) et (II) ont été préparés par action de HCl et HBr sur le méthyl-4 octène-4 et par substitution du méthyl-4 octanol-4 (V) par action de HCl ([10]) ou du système PBr_3-pyridine.

Les halogénures allyliques (III) et (IV) ont été obtenus par substitution (Rdt 70 et 60 %) du méthyl-5 octène-5 ol-4 que nous avons préparé à partir du méthyl-2 pentène-2 al par une méthode inspirée de ([11]). Nous étudions également deux autres halogénures : le chloro-4 méthyl-5 octane (VI) et le bromo-4 méthyl-5 octane (VII) obtenus respectivement par hydrogénation de (III) et (IV). Leur préparation par substitution du

méthyl-5 octanol-4 obtenu selon Levesque [12] par hydroboration du méthyl-4 octène-4, conduit en plus aux produits d'élimination et aux produits de transposition (I) et (II) difficiles à séparer.

Résultats obtenus. — *Action du sulfure de sodium sur les halogénures* (I), (II), (III) et (IV). — Par reflux en présence d'une solution aqueuse de sulfure de sodium les halogénures (I) et (III) ne donnent aucune réaction et (II) conduit uniquement aux produits d'élimination (méthyl-4 octène-3 et méthyl-4 octène-4). Par contre, (IV) traité dans les mêmes conditions fournit un mélange de méthyl-4 octadiène-3.5 (IX) et du produit de duplication le sulfure (X) (*fig.* 2). Les caractéristiques principales de ces composés sont les suivantes [13] :

— Méthyl-4 octadiène-3.5 (IX) : $É_6$ 47°; n_D^{22} 1,4670; ultraviolet (éthanol), $\lambda_{max} = 233$ nm (calculé : 230 nm); $\varepsilon = 19\,800$. RMN : double triplet (6 H), $\delta = 1$ et $1{,}05.10^{-6}$ ($C\underline{H}_3-CH_2-$); quadruplet (4 H),

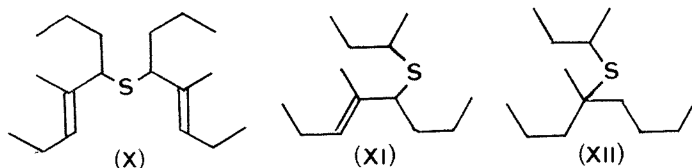


Fig. 2

$\delta = 2{,}1.10^{-6}$ ($-C\underline{H}_2-CH_3$); doublet (3 H) $\delta = 1{,}69.10^{-6}$ ($-C\underline{H}_2-CH_3$); doublet (3 H), $\delta = 1{,}69.10^{-6}$ ($C\underline{H}_3-C=C$); multiplet (3 H), $\delta = 5{,}1$ à $6{,}5.10^{-6}$ (H vinyliques).

— Sulfure (X) : infrarouge, ν (C=C) : 1680 cm^{-1}. RMN : en plus des pics attribuables aux groupes C_2H_5 et C_3H_7 on note les signaux suivants : singulet (6 H), $\delta = 1{,}50.10^{-6}$ ($C\underline{H}_3-C=C$); triplet (2 H), $\delta = 3{,}45.10^{-6}$ ($\underline{H}-C-S$); triplet (2 H), $\delta = 5{,}21.10^{-6}$ (H—C=C).

L'obtention des composés (IX) et (X) montre que les ions mis en jeu dans les réactions de pontage par le sulfure de sodium en milieu aqueux ont un comportement plus basique que nucléophile sur le bromure tertiaire (II) alors que c'est l'inverse sur le bromure allylique (IV) pour qui l'élimination paraît *a priori* favorisée. Cet halogénure est le seul qui nous ait fourni par action de Na_2S une proportion notable de produit de couplage (IX), bien que nous n'ayons pu éviter la réaction d'élimination.

Action du butane thiol-2 *sur le bromo*-5 *méthyl*-4 *octène*-3 (IV). — La réaction effectuée en milieu aqueux en présence d'hydroxyde de sodium conduit uniquement au produit attendu, le sulfure (XI) (*fig.* 2) caractérisé comme suit : $É_{0,5}$ 75°C. RMN : singulet (3 H), $\delta = 1{,}60.10^{-6}$ ($C\underline{H}_3-C=C$) triplet (1 H), $\delta = 3{,}10.10^{-6}$ (C=C—CH—S); triplet (1 H), $\delta = 5{,}18.10^{-6}$ (H—C=C), à côté des signaux des groupes C_2H_5 et C_3H_7.

Action du butane thiol-2 sur le méthyl-4 octanol-4 (V). — La substitution effectuée dans le mélange acide acétique-acide perchlorique selon ([7]) fournit uniquement le sulfure (XII) attendu (*fig.* 2) de caractéristiques suivantes : $É_{0,5}$ 78°C; n_D^{21} 1,4630. RMN : singulet (3 H), $\delta = 1,18.10^{-6}$ ($C\underline{H}_3$—C—S); doublet (3 H), $\delta = 1,25.10^{-6}$ (CH_3—CH—S); sextuplet (1 H), $\delta = 2,55.10^{-6}$ ($\underline{H}$—C—S).

Ces deux dernières réactions montrent que la substitution par les ions RS^- fournit exclusivement et avec un bon rendement les sulfures attendus, ce qui est en accord avec leur fort pouvoir nucléophile et leur faible basicité qui en font d'excellents agents de substitution pour la préparation de sulfures de dialkyle. Pour une extension de cette étude au cas du caoutchouc, leur utilisation apparaît donc préférable à celle d'un sulfure alcalin. La fonction alcool tertiaire peut d'ailleurs être remplacée par la fonction époxyde dont l'introduction sur la chaîne est plus aisée et dont la réactivité vis-à-vis de RS^- est plus élevée. Cette étude se poursuit et nous pensons éviter l'emploi du milieu acide inutilisable dans le cas du caoutchouc.

(*) Séance du 28 février 1972.

([1]) (*a*) E. H. Farmer et F. W. Shipley, *J. Chem. Soc.*, 1947, p. 1519; (*b*) C. G. Moore et Porter, *Ibid.*, 1965, p. 6390.

([2]) G. F. Bloomfield, *J. Chem. Soc.*, 1947, p. 1546.

([3]) G. F. Bloomfield, *J. Chem. Soc.*, 1947, p. 1547.

([4]) L. Bateman, C. G. Moore, M. Porter et B. Saville, *The chemistry and Physics of Rubber-like substances*, L. Bateman Ed., J. Wiley, New York, 1963, chap. 15, p. 451.

([5]) C. G. Moore et R. W. Saville, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 2082 et 2089.

([6]) R. W. Glazebrook et R. W. Saville *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 1094.

([7]) (*a*) D. T. Mc Allan, T. V. Cullum, R. A. Dean et F. A. Fidler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 3627; (*b*) M. E. Cain, M. Evans et D. F. Lee, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 1964.

([8]) P. F. Casals, J. Francaix et C. P. Pinazzi, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 591.

([9]) C. P. Pinazzi, D. Reyx, G. Levesque et M. Gueniffey, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 689.

([10]) F. C. Whitmore et H. M. Woodburn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 361.

([11]) E. R. Coburn, *Organic syntheses*, John Wiley, New York, Coll. vol. III, p. 696.

([12]) G. Levesque et C. Pinazzi, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 1008.

([13]) Tous les composés décrits présentent une analyse élémentaire en accord avec la structure proposée.

Faculté des Sciences du Mans,
Laboratoire de Physicochimie
et Photochimie organiques,
Cedex 72.017,
72-*Le Mans, Sarthe.*

CHIMIE STRUCTURALE. — *Structure cristalline du pyrogallol à — 150°C.* Note (*) de MM. **Pierre Becker**, **Henry Brusset** et Mme **Hélène Gillier-Pandraud**, présentée par M. Henri Normant.

La structure cristalline du pyrogallol a été déterminée à — 150°C par diffraction des rayons X. Le facteur de fiabilité à la valeur 0,066. Il existe dans le cristal un réseau très serré de liaisons hydrogènes, dont des liaisons bifides.

Par sublimation à l'air du produit commercial à une température de l'ordre de 90-100°C (t_f = 132°C) on obtient deux sortes de cristaux, différenciables par leur faciès et leur diagramme de rayons X : des aiguilles très fines et longues (I) et des plaquettes ou prismes allongés (II). Au diagramme de diffraction des cristaux (II) se superpose un diagramme de poudre caractéristique de (I) d'intensité croissante dans le temps. Une étude par analyse thermique différentielle et par thermogravimétrie montre qu'à l'air libre, vers 74°C, une transformation a lieu, les cristaux de pyrogallol anhydre $C_6H_6O_3$ (II) s'hydratant en $4\,C_6H_6O_3$, H_2O (I). Ces résultats sont en accord avec une analyse chimique antérieure [1]. L'étude radiocristallographique sur monocristaux, à 20°C conduit aux résultats suivants :

$C_6H_6O_3$:

$a = 13{,}18 \pm 0{,}04$ Å, $b = 3{,}85 \pm 0{,}01$ Å,
$c = 13{,}60 \pm 0{,}04$ Å, $\beta = 125°9 \pm 0°5$,
V = 559 Å^3, Z = 4.

Groupe spatial : $P\,2_1/c$.

$d_{th} = 1{,}493$, $d_{exp} = 1{,}453$ (produit commercial).

$4\,C_6H_6O_3$, H_2O :

$a = 17{,}40 \pm 0{,}03$ Å, $c = 3{,}86 \pm 0{,}01$ Å,
V = 1168 Å^3, Z = 8 molécules de pyrogallol.
$d_{th} = 1{,}484$, $d_{exp} = 1{,}453$.

Groupe spatial : $P_{4/n}$ ou $P\,4_{2/n}$ [ambiguïté sur (001)].

Nous exposons ici la structure du composé anhydre, réalisée avec une caméra de Weissenberg, à — 150°C, à l'aide du dispositif de M. Renaud et R. Fourme [2], avec la radiation CuK_α. Les paramètres de la maille à — 150°C sont :

$a = 13{,}12 \pm 0{,}04$ Å, $b = 3{,}82 \pm 0{,}01$ Å,
$c = 13{,}53 \pm 0{,}04$ Å, $\beta = 126° \pm 0°5$.

A la température de l'expérience, la vitesse de la transformation (II) → (I) est très lente. Sur les 1162 réflexions enregistrables 682 ont pu être mesurées à l'aide d'un microdensitomètre intégrateur.

La structure a été résolue par la méthode d'addition symbolique [(3), (4)]. Le facteur R de fiabilité était 0,240 avant le premier cycle d'affinement (5).

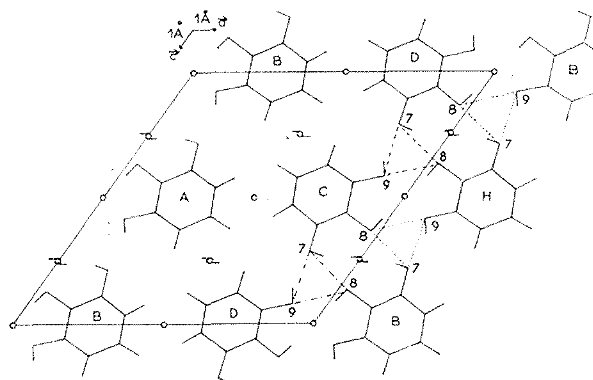


Fig. 1. — Projection de la structure suivant b
(A, B, C, D désignent les molécules symétriquement liées).

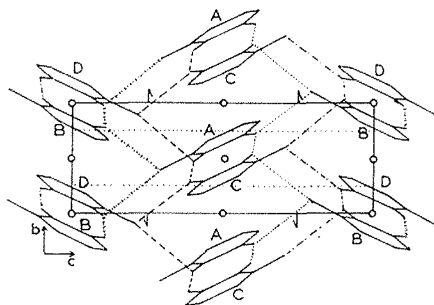


Fig. 2. — Structure vue suivant a, montrant le réseau de liaisons hydrogène.

Après correction d'extinction secondaire et pondération systématique des observations, R a pris la valeur finale 0,068. Les paramètres affinés étaient les facteurs de remise à l'échelle des observations, les coordonnées des 15 atomes indépendants (les positions des atomes d'hydrogène ayant été obtenues au moyen d'une série différence), les paramètres thermiques des atomes de carbone et d'oxygène (anisotropes) et des atomes d'hydrogène (isotropes). Sur les figures 1 et 2 on voit respectivement la projection de la structure sur le plan $(\vec{a}, \vec{c})$ et la projection orthogonale effectuée parallèlement à $\vec{a}$. Sur les figures 3 et 4 sont données les distances interatomiques et les angles dans la molécule. Les déviations par rapport à

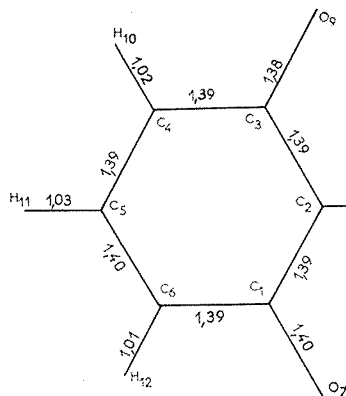


Fig. 3

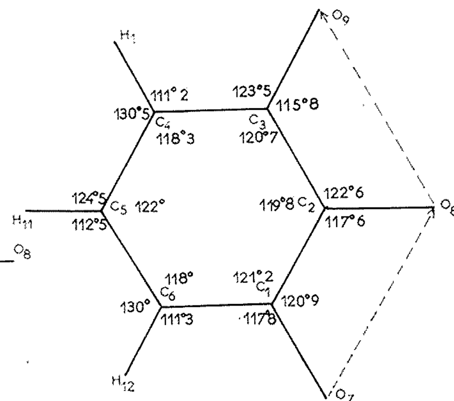


Fig. 4

Fig. 3. — Distances dans une molécule.

(σ) = 0,01 Å pour les liaisons C—C, C—O; (σ) = 0,07 Å pour les liaisons C—H, O—H.

Fig. 4. — Angles dans une molécule.

(σ) = 0°4 pour un angle CCC, CCO; (σ) = 4° pour un angle CCH.

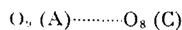
l'hexagone régulier sont en accord avec des résultats antérieurs [(8), (9), (10)]. Sur les figures 1 et 2 on voit le réseau très ténu des liaisons hydrogène intra et intermoléculaires. On remarque en particulier l'existence de liaisons hydrogène bifides (6). Les données géométriques concernant ces liaisons hydrogène sont rassemblées sur le tableau.

TABLEAU

O_7 (C)...O_8 (C)	2,747 (8) Å
O_8 (C)...O_9 (C)	2,745 (8)
O_9 (C)...O_8 (A)	2,754 (8)
O_8 (A)...O_7 (D)	2,847 (8)
O_7 (D)...O_9 (C)	2,710 (8)
O_7 (C)—H_{13} (C)	0,58 (7)
O_8 (C)—H_{14} (C)	0,69 (7)
O_9 (C)—H_{15} (C)	0,86 (7)

Liaisons bifides :

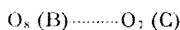
O_9 (A)··········O_8 (C)





H_{14} (C) O_9 (C)

O_8 (B)··········O_7 (C)





H_{13} (C) O_8 (C)

Les distances des atomes de carbone ou d'oxygène au meilleur plan passant par ces atomes n'étant pas significatives, la molécule peut être considérée comme plane.

Les tenseurs B caractérisant les vibrations des atomes d'oxygène n'ont pas de signification physique, ce qui peut s'interpréter qualitativement : la réduction de la température et l'existence d'un réseau serré de liaisons hydrogène entraînent de faibles valeurs pour les composantes de B, qui sont de l'ordre de grandeur des écarts-types. De ce fait, l'anisotropie de la distribution électronique due au doublet libre, que l'on néglige dans l'affinement, perturbe l'analyse de l'agitation thermique de ces atomes ([11]) ainsi que la position déterminée pour les atomes d'hydrogène des groupements O—H, malgré l'utilisation pour H de facteurs de diffusion tenant compte de l'effet de liaison ([7]).

Les anomalies rencontrées dans cette étude se retrouvent dans divers travaux effectués à — 150°C au laboratoire, sur les D-M-2.3 et D-M-2.5 phénols ([8]) et le D-M-2.6 phénol ([12]). Nous nous proposons pour ces composés une analyse vibrationnelle supposant les molécules rigides ([14]) ainsi qu'une distribution asphérique des électrons autour des atomes d'oxygène ([13]). Une étude plus précise des effets de liaison et de vibration ne peut être faite sur ces mesures trop imprécises mais sera envisagée sur des mesures diffractométriques.

(*) Séance du 7 février 1972.

([1]) M. Brandstaetter et W. Schoeniger, *Mikrochim Acta*, 1962, p. 1075.
([2]) M. Renaud et R. Fourme, *Acta Cryst.*, 22, 1967, p. 695.
([3]) I. Karle et J. Karle, *Acta Cryst.*, 21, 1966, p. 849.
([4]) H. Brusset, H. Gillier-Pandraud, P. Becker et F. Longchambon, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971 (sous presse).
([5]) W. R. Busing et H. A. Lévy, O. R. Xfls, (1962) Oak Ridge National Laboratory. Oak Ridge, Tennessee.
([6]) J. Gaultier et C. Hauw, *Acta Cryst.*, B, 25, 1969, p. 546.
([7]) R. F. Stewart, E. R. Davidson et W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.*, 42, 1965, p. 3175.
([8]) A. Neuman, *Thèse de 3e cycle*, Paris, 1971.
([9]) F. L. Hirshfeld, *Israel J. Chem.*, 1, 1964, p. 87.
([10]) J. Trotter, *Tetrahedron*, 8, 1960, p. 13.
([11]) P. Coppens, *Acta Cryst.*, B, 24, 1968, 1272.
([12]) D. Antona, Communication privée, Paris, 1971.
([13]) T. Sakurai et T. Ito, *Acta Cryst.*, B, 25, 1969, p. 1031.
([14]) V. Shoemaker et K. N. Trueblood, *Acta Cryst.*, B, 24, 1968, p. 63.

Université de Paris VI,
Laboratoire de Recherches
de Chimie Systématique,
24, rue Lhomond,
75-Paris, 5e.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Analyse spectrale infrarouge des gaz émis par le pseudonitrosite de l'indène soumis à une élévation progressive de la température.* Note (*) de M. **Maurice Colette**, présentée par M. Henri Normant.

Le pseudonitrosite de l'indène soumis à une élévation progressive de la température subit des transformations. A partir de 50°C il donne naissance à du monoxyde d'azote et du monoxyde de diazote. Le dégagement de ces gaz s'accentue à mesure que la température augmente. A partir de 65°C on observe également la formation de dioxyde de carbone et d'azote.

Quelques grammes de pseudonitrosite chauffés en un point, par exemple, jusqu'au début de la fusion, sont le siège d'une réaction très violente produisant une épaisse fumée et laissant un résidu carbonisé.

L'altération du pseudonitrosite dépend souvent de l'histoire de l'échantillon.

L'analyse chromatographique des gaz résultant de la décomposition thermique dans le vide [1] montre que ceux-ci sont formés par de l'azote (16 à 17 %), du monoxyde d'azote (57 à 72 %), du dioxyde de carbone (5 à 18 %) et du monoxyde de diazote (7 à 9 %).

Par analyse spectrale infrarouge, nous avons étudié les transformations subies par le pseudonitrosite au cours de ce chauffage progressif [2].

Dans la présente étude nous avons voulu connaître à quel moment apparaissaient les gaz analysés par chromatographie. Pour nos essais, nous avons utilisé une cuve chauffante pour échantillons gazeux « RIIC » du type GH.9. Les spectres infrarouges obtenus ont été enregistrés sur un appareil « Beckman » IR.9 à double faisceau.

Dans la cellule à gaz, nous plaçons 100 mg de pseudonitrosite. Nous faisons le vide, puis nous élevons progressivement la température en même temps que nous étudions le spectre infrarouge des gaz émis. Malgré toutes les précautions prises nous n'avons pu empêcher qu'il reste un peu d'air résiduel si bien qu'une partie du monoxyde d'azote s'est trouvée transformée en dioxyde.

Dans le spectre 1 pris à la température ambiante (22°C) nous n'observons aucune émission gazeuse.

Dans le spectre 2 pris à 50°C, il apparaît quelques pics de faible intensité : les bandes à 1350, 1600 et 1630 cm^{-1} sont dues au mélange NO et NO_2. Le monoxyde d'azote est caractérisé par le doublet dans la région de 1800 cm^{-1} et par l'apparition de bandes très fines et très serrées dans la région de 1850 à 1900 cm^{-1}.

La double bande à 2 220-2 230 cm^{-1} est due au monoxyde de diazote N_2O. A 50°C on a donc apparition du monoxyde d'azote et du monoxyde de diazote.

Dans le spectre 3 pris à 65°C, les pics apparus dans le spectre précédent ont gagné en importance et sont devenus des pics de forte intensité. On observe en même temps l'apparition de nouvelles bandes. A 590 cm^{-1},

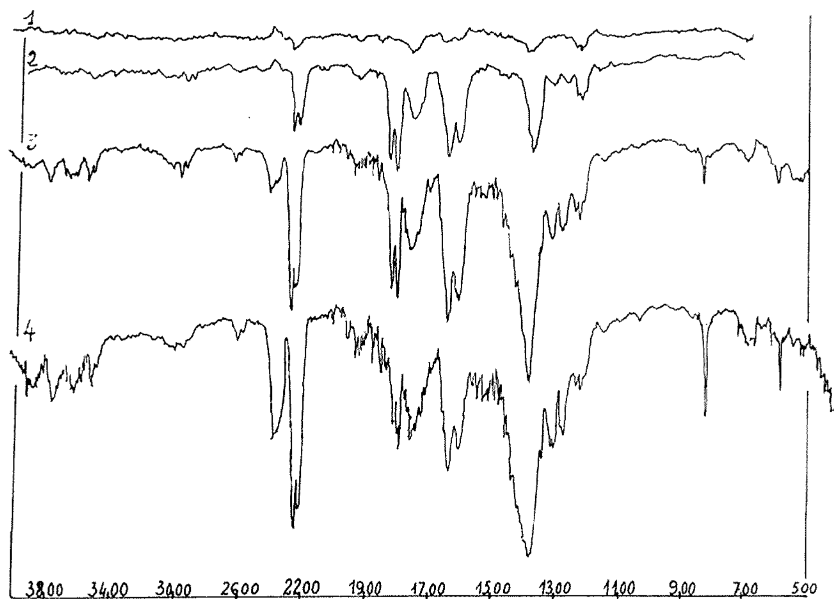


Fig. 1

bande due à N_2O, à 820 cm^{-1} bande due à NO_2, à 1275 et 1300 cm^{-1} bandes attribuées à N_2O. Il apparaît deux bandes très larges et de moyenne importance vers 2 400 et 3 700 cm^{-1} que la littérature attribue au dioxyde de carbone. A 2 900, 3 500 et 3 600 cm^{-1}, on observe de nombreux pics attribués au mélange NO, N_2O et NO_2.

Donc à 65°C, le dégagement de NO et N_2O s'accentue en même temps que du dioxyde de carbone et de l'azote apparaissent (l'épaulement marqué de la bande d'absorption due à CO_2 à 2 300 cm^{-1} est attribué par la littérature à N_2).

Dans le spectre 4, les bandes d'absorption gagnent en importance : bandes à 590, 820 cm^{-1} et surtout à 2 380 et 3 750 cm^{-1} ce qui montre que CO_2 se dégage de plus en plus.

Dans le spectre 5 pris à 85°C, on a plusieurs phénomènes qui se produisent. On a d'abord apparition de nouvelle bandes : bande étroite à 650 cm^{-1} due à CO_2, bandes fines à 1500 cm^{-1} dues à l'apparition massive de NO.

On observe ensuite une augmentation généralisée des bandes d'absorption dues à N_2O à CO_2 et à NO principalement à 2 200 cm^{-1} pour le premier, à 2 400 et 3 700 cm^{-1} pour le second et entre 1800 et 2 000 cm^{-1} pour le dernier.

Dans le spectre 6 pris à 90°C, on a une régression massive des bandes d'absorption dues au dioxyde d'azote à 820, 1400 et 1600 cm^{-1}; par contre,

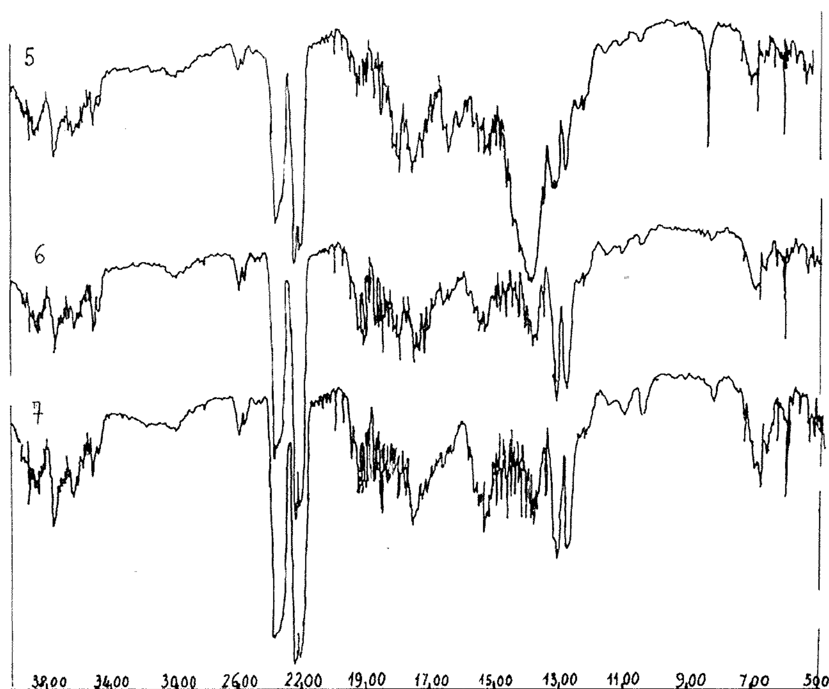


Fig. 2

les bandes d'absorption dues à N_2O et à CO_2 sont devenues plus fortes et l'importance du monoxyde d'azote croît proportionnellement à la diminution du dioxyde. Entre 1800 et 1900 cm^{-1} on a une accumulation de pics très fins et très serrés dus à ce gaz.

Le spectre pris à 100°C est identique au précédent.

Dans le spectre 7 pris à 110°C après la fusion on a sensiblement le même spectre que précédemment avec toutefois une très forte accentuation des bandes entre 1300 et 1600 cm^{-1} dues à NO.

De cette étude nous pouvons tirer les renseignements suivants :

Un échantillon de pseudonitrosite de l'indène soumis à une élévation progressive de la température commence à se détériorer vers 50°C. On observe alors un dégagement de monoxyde d'azote et de monoxyde de

diazote. Ce dégagement s'accentue à mesure que la température augmente. A partir de 65°C, on voit apparaître du dioxyde de carbone et de l'azote. A 95°C, le dégagement de monoxyde devient intense.

(*) Séance du 21 février 1972.

(1) M. COLETTE, *Comptes rendus*, 271, série C, 1971, p. 411.

(2) M. COLETTE, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 952.

Faculté des Sciences mathématiques,
physiques et naturelles,
Département de Chimie,
Poste 232,
Campus universitaire,
Tunis, Tunisie.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude des systèmes* $M(Li_{0,5}V_{0,5})F_3$-VF_3 ($M = Rb$ *ou* Cs). Note (*) de Mme **Michèle Bolte**, MM. **Jean-Pierre Besse** et **Michel Capestan**, présentée par M. Georges Champetier.

Préparation et identification de phases non stœchiométriques $M_{2x}(Li_xV_{2-x})F_6$ avec $M = Rb$ ou Cs. Par réaction à 450°C du mélange du composé M_2LiVF_6 et du trifluorure de vanadium, deux types de phases ont été mis en évidence : une phase hexagonale isotype des bronzes de tungstène $K_{0,3}WO_3$ et une phase pyrochlore. Les auteurs décrivent la variation du paramètre de maille de la phase cubique de structure pyrochlore $Cs_{2x}(Li_xV_{2-x})F_6$ ainsi que le mode de remplissage des différents sites cristallographiques.

Dans le cadre d'une étude entreprise au laboratoire concernant les composés $A_2MM'F_6$ [(1) et (2)], nous avons été amenés à étudier les différentes possibilités d'obtention de phases non stœchiométriques dans le système : $M(Li_{0,5}V_{0,5})F_3$-VF_3 ($M = Rb$ et Cs). Des phases entièrement fluorées ont déjà été préparées et décrites par Jacoboni (3) et Tressaud (4). Ces auteurs indiquent l'existence de phases de structure type bronze hexagonal de tungstène (4) et de structure pyrochlore (3) ou pyrochlore déformée (4).

Les phases $M_{2x}(Li_xV_{2-x})F_6$ sont obtenues par chauffage à 450°C, en creuset de nickel et sous atmosphère d'azote sec, des mélanges des fluorures correspondants. Un préchauffage de 4 h à 80°C est nécessaire ainsi que de nombreux recuits. Le temps global de préparation est d'environ 100 h. Le produit final est coloré, dans tous les cas, en vert.

Pour des valeurs faibles de x :

$$0,21 \leq x \leq 0,25 \quad \text{si} \quad M = Rb,$$
$$0,16 \leq x \leq 0,20 \quad \text{si} \quad M = Cs$$

apparaît une phase de symétrie hexagonale isotype des bronzes hexagonaux de tungstène décrits par Magnéli (5).

Les paramètres en sont :

$$Rb_{2x}(Li_xV_{2-x})F_6,\ x = 0,25 \quad \begin{cases} a = 7,436\ \text{Å}, \\ c = 7,576\ \text{Å}, \end{cases}$$

$$Cs_{2x}(Li_xV_{2-x})F_6,\ x = 0,20 \quad \begin{cases} a = 7,464\ \text{Å}, \\ c = 7,624\ \text{Å}. \end{cases}$$

Les paramètres de maille ne varient pas le long du domaine d'homogénéité.

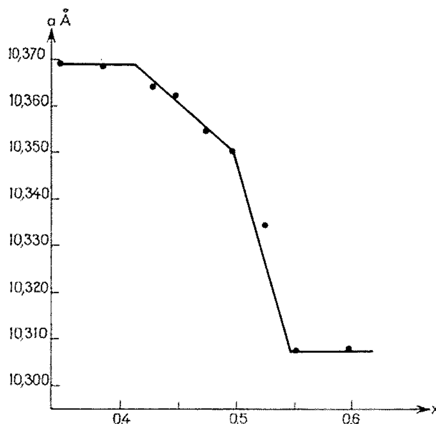
Pour des valeurs supérieures de x nous avons mis en évidence une phase cubique de structure pyrochlore isotype du composé stœchiométrique

$RbNiCrF_6$ décrit par Babel ([6]). Son domaine d'homogénéité varie avec le cation M :

$$M = Rb : \quad 0,47 \leq x \leq 0,53, \qquad \text{avec pour } x = 0,5 : \quad a = 10,200 \text{ Å},$$
$$M = Cs : \quad 0,42 \leq x \leq 0,54, \qquad \text{avec pour } x = 0,5 : \quad a = 10,351 \text{ Å}.$$

Pour la valeur $x = 0,5$, nous retrouvons les composés préparés par de Pape ([7]) : $M (Li_{0,5} V_{1,5}) F_6$ (M = Rb et Cs).

Nous avons effectué, pour la phase $Cs_{2x} (Li_x V_{2-x}) F_6$, une étude plus complète concernant la variation du paramètre de maille et le remplissage des différents sites cristallographiques.



Variation du paramètre de maille en fonction de x.

Le paramètre de maille varie notablement le long du domaine d'homogénéité, soit :

— pour $x = 0,42$: $a = 10,369$ Å;
— pour $x = 0,54$: $a = 10,308$ Å.

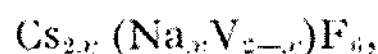
Comme le montre la figure, la courbe donnant la variation du paramètre de maille en fonction de x présente un changement de pente pour $x = 0,5$. Jacoboni avait signalé le même phénomène pour la phase $Rb_x Co_x Cr_{1-x} F_3$ ([3]).

Des calculs d'intensités de raies de diffraction ont été effectués dans l'hypothèse d'une occupation par le césium des sites 8 b (de symétrie $\bar{4}3\,m$ avec l'origine en $\bar{3}\,m$). Nous obtenons pour $x = 0,5$, un facteur de reliabilité R égal à 0,13. La valeur du paramètre anionique u est 0,3275, ce qui correspond à des octaèdres MF_6 déformés. Cette valeur de R n'étant pas satisfaisante, nous avons utilisé le site 32 e (x, x, x) de symétrie $3\,m$ ([8]). Ceci correspond à un déplacement du césium le long de la diagonale de la maille cristalline.

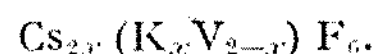
Les calculs ont été effectués en prenant, pour u, paramètre de position anionique, la valeur précédemment trouvée. Nous observons alors, pour la valeur $x = 0{,}360$, un minimum du facteur de reliabilité $R = 0{,}074$, ce qui confirme l'occupation de ce site par le césium.

Pour la composition $x = 0{,}54$, ce qui correspond à plus de huit atomes dans le site 32 e, les calculs d'intensité donnent, pour la même valeur de x, un facteur de reliabilité identique.

Nous avons également mis en évidence des phases de structure pyrochlore, ou pyrochlore déformée, avec différents cations alcalins en coordinence 6, soit :



$$Cs_{2x}(Na_xV_{2-x})F_6,$$



$$Cs_{2x}(K_xV_{2-x})F_6.$$

Une étude est en cours afin de déterminer l'influence du cation en coordinence 6 sur l'existence et le domaine d'homogénéité de ces phases.

(*) Séance du 14 février 1972.

(1) A. Vedrine, J. P. Besse et M. Capestan, *Rev. Chim. minérale*, 8, 1971, p. 663.

(2) A. Vedrine, *Thèse d'État*, Clermont-Ferrand, 1971.

(3) C. Jacoboni, G. Courbion, J. L. Fourquet, G. Gauthier et R. De Pape, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1455.

(4) A. Tressaud, R. De Pape, J. Portier et P. Hagenmuller, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 3411.

(5) A. Magneli, *Acta Chem. Scand.*, 7, 1953, p. 315.

(6) D. Babel, G. Pausewang et W. Vierahn, *Z. Naturf.*, 22 *b*, 1967, p. 1219.

(7) G. Courbion, C. Jacoboni et R. De Pape, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 809.

(8) G. Ory, J. L. Fourquet, C. Jacoboni, J. P. Miranday et R. De Pape, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 747.

Service de Chimie minérale,
Complexe Universitaire des Cézeaux,
B.P. n° 45,
63-*Aubière, Puy-de-Dôme.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Structure cristalline du thiosilicate de sodium* $Na_4Si_4S_{10}$. Note (*) de MM. **Alain Cade**, **Michel Ribes**, **Étienne Philippot** et **Maurice Maurin**, présentée par M. Georges Champetier.

Le thiosilicate de sodium $Na_4Si_4S_{10}$ cristallise dans le système orthorhombique, groupe spatial C *mcm*. L'étude structurale a été conduite sur monocristal. Une valeur finale du facteur de véracité R = 0,092 a été obtenue.

L'arrangement structural de ce composé est caractérisé par l'existence de polyanion $Si_4S_{10}^{4-}$.

Dans l'étude du système SiS_2-Na_2S nous avons mis en évidence l'existence de trois phases cristallines de formule globale Na_4SiS_4, Na_2SiS_3, $Na_2Si_2S_5$. Les réactions entre disulfure de silicium et disulfure de sodium sont effectuées en tubes de silice scellés sous vide. Nous avons déterminé la structure cristalline de $Na_2Si_2S_5$.

Pour obtenir des monocristaux, le mélange réactionnel est maintenu à 800°C pendant 48 h. Le traitement se termine par refroidissement lent. Pour la détermination de la structure cristalline, nous avons choisi un cristal parallélépipédique de dimensions $0{,}07 \times 0{,}1 \times 0{,}2\ mm^3$. Ce sel de sodium étant très hygroscopique, le cristal a été placé dans un tube capillaire à parois minces.

Dans une étude préliminaire, nous avons déterminé les dimensions de la maille, les groupes d'espaces possibles, les masses volumiques calculées et expérimentales. $Na_2Si_2S_5$ cristallise dans le système orthorhombique groupes d'espaces C $mc2_1$, A ma 2 ou C *mcm*. Nous avons rassemblé dans le tableau I les distances réticulaires expérimentales et calculées, les intensités relatives et l'indexation des différents plans de diffraction.

TABLEAU I

d_{mes}	d_{calc}	h k l	I_r
9,0175	8,9805	1 1 0	10
6,7833	6,7819	1 1 1	35
6,3383	6,3405	2 0 0	10
5,4201	5,4181	0 2 1	10
5,1680	5,1730	0 0 2	<10
4,4935	4,4902 4,4825	2 2 0 1 1 2	75
4,0151	4,0131 4,0082	0 2 2 2 0 2	60
3,2176	3,2194	1 1 3	10
3,1727	3,1748	1 3 2	35
3,0313	3,0396 3,0316	0 4 1 0 2 3	90
2,9916	2,9935	3 3 0	100
2,8732	2,8755	3 3 1	65
2,7362	2,7362	4 2 1	45
2,7056	2,7090 2,7030	0 4 2 4 0 2	15
2,6165	2,6178 2,6150	1 3 3 3 1 3	40
2,5872	2,5865	0 0 4	25
2,3962	2,3959 2,3949	0 2 4 2 0 4	25
2,3339	2,3378	0 4 3	15
2,1943	2,1940 2,1934	4 4 1 2 4 3	45
2,1740	2,1737	3 1 4	10
2,1204	2,1135	6 0 0	20
2,0068	2,0065	0 4 4	15
1,9125	1,9130	2 4 4	10
1,8848	1,8815	4 4 3	10
1,8398	1,8425 1,8406	5 5 3 5 3 3	45

Si nous comparons les paramètres de ce composé à ceux du sel correspondant de germanium (tableau II) on peut en conclure que ces deux composés sont certainement isotypes. Comme nous l'avons précédemment montré [1] la structure du thiogermanate de sodium présente le polyanion $Ge_4S_{10}^{4-}$, nous pouvons donc envisager ici un arrangement identique $Si_4S_{10}^{4-}$. Sur la base de cette isotypie, nous avons entrepris la détermination de la structure.

TABLEAU II

$Na_4Ge_4S_{10}$		$Na_4Si_4S_{10}$	
a = 12,847 (3) Å		a = 12,681 (8) Å	
b = 12,901 (9) Å		b = 12,720 (4) Å	
c = 10,476 (2) Å		c = 10,346 (5) Å	
ρ_{exp}^{20} = 2,69 g.cm^{-3}	Z = 4	ρ_{exp}^{20} = 2,12 g.cm^{-3}	Z = 4
ρ_{calc}^{20} = 2,71 g.cm^{-3}		ρ_{calc}^{20} = 2,09 g.cm^{-3}	

Groupe d'espace C *mcm*

Les taches correspondant aux réflexions *hk* 0-*hk* 6 ont été enregistrées à l'aide d'une chambre de Weissemberg fonctionnant en équi-inclinaison avec la radiation K_α du cuivre. Nous utilisons la technique des films multiples. Les valeurs des intensités des six films d'une même strate ont été mises à l'échelle ensemble. Toutes les réflexions indépendantes ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation.

En fin d'affinement anisotrope le facteur de véracité

$$R = \frac{\sum |F_o - F_c|}{\sum F_o}$$

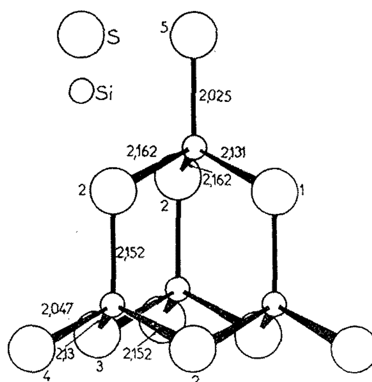
converge vers 0,092 pour les 412 réflexions considérées. Nous avons rassemblé dans le tableau III les coordonnées atomiques avec les facteurs d'agitation thermique isotrope.

TABLEAU III

Coordonnées atomiques

Atomes	x	y	z	B (Å^2)
Si (1)........	0	0,2522 (4)	0,0832 (8)	1,74 (14)
Si (2)........	0,1346 (4)	0,4475 (4)	0,25	1,61 (14)
S (1).........	0	0,5477 (6)	0,25	1,20 (20)
S (2).........	0,1390 (3)	0,3492 (3)	0,0796 (5)	2,20 (9)
S (3).........	0	0,1541 (4)	0,25	2,04 (20)
S (4).........	0	0,1579 (4)	—0,0772 (8)	2,21 (13)
S (5).........	0,2655 (5)	0,5387 (4)	0,25	2,21 (15)
Na (1).......	0,1528 (7)	0	0	2,83 (25)
Na (2).......	0,3375 (8)	0,2451 (9)	0,25	4,41 (34)

Nous indiquons sur la figure les longueurs de liaisons Si—S. Elles sont en bon accord avec celles rencontrées dans la littérature [(2), (3)].



Cette étude structurale nous a permis de mettre en évidence l'arrangement $Si_4S_{10}^{4-}$, arrangement qui à notre connaissance n'avait jamais été rencontré pour des thiosilicates.

(*) Séance du 21 février 1972.

(1) E. Philippot, M. Ribes et O. Lindquist, *Rev. Chim. min.*, 8, 1971, p. 477.

(2) G. Rocktaschel, W. Ritter et A. Weiss, *Z. Naturforschg.*, 196, 1964, p. 958.

(3) A. Hardy, G. Perez et J. Serment, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2538.

Laboratoire de Chimie minérale C,
Université
des Sciences et Techniques
du Languedoc,
place Eugène-Bataillon,
34-Montpellier, Hérault.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une nouvelle phase oxynitrure* $Ge_3Pb_4Cd_4N_{2,15}O_{10,775}$. Note (*) de Mmes **Marie-Thérèse Fournier**, **Andrée Arbus** et M. **Jacques Fournier**, présentée par M. Georges Champetier.

La synthèse d'une phase oxynitrure de formule $Ge_3Pb_4Cd_4N_{2,15}O_{10,775}$ par une méthode originale en cours de généralisation est indiquée. Les raies du spectre X de cette phase de couleur blanche, stable jusqu'à 830°C environ, sont interprétables dans un système quadratique où $a = 8{,}87$ Å et $c = 5{,}06$ Å. La densité mesurée $d_4^{20} = 5{,}52$ ($d_{calc} = 5{,}66$) conduit à un nombre Z de motifs par maille égal à 8.

Nous avons signalé, lors de l'étude du système Ge_3N_4-GeO_2-PbO, les qualités de stabilité thermique et de réactivité particulièrement remarquables de la phase oxynitrure de formule : $Ge_3Pb_4N_{2,15}O_{6,775}$ (1).

Nous avons cherché à étendre les possibilités de synthèse relevées dans ce système à des oxydes de métaux différents de façon à réaliser une équation générale du type



$$MM'N_xO_y + M''O_z \rightarrow MM'M''N_xO_{y+z}.$$

L'étude systématique du système $Ge_3Pb_4N_{2,15}O_{6,775}$-CdO nous a permis d'isoler un certain nombre de phases, oxynitrures de trois métaux différents de stabilité thermique et chimique variées.

En particulier, le chauffage durant quinze heures à 650°C du mixte oxynitrure de plomb-CdO, dans les proportions 1/4 après pastillage sous 10 t/cm², nous a conduit à un produit blanc de spectre X caractéristique. La réaction débute vers 620°C et la phase obtenue reste stable jusque vers 830°C environ. A cette température elle fond avec début de vitrification.

Cette synthèse s'effectue sans variation de masse décelable. Le dosage de l'azote effectué, soit par la méthode de Dumas modifiée (1), soit par celle de Kjeldahl après attaque suivant la technique indiquée par Charlot (2), nous conduit à $N_{exp} = 1{,}76$ % contre $N_{calc} = 1{,}775$ %.

Les dosages de germanium réalisés par pesée du germanimolybdate de tétraphénylarsonium, de plomb et de cadmium par gravimétrie des sulfates, concourent à permettre de proposer à la phase obtenue la formule

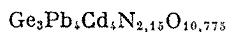


$$Ge_3Pb_4Cd_4N_{2,15}O_{10,775}.$$

Le spectre X du produit obtenu après fusion, complexe et de mauvaise qualité ne permet pas actuellement d'indiquer avec précision les produits de décomposition. Un gain de masse, compatible avec le départ d'azote est, comme on pouvait s'y attendre mesuré [(3), (4)].

Le spectre X de la phase oxynitrure $Ge_3Pb_4Cd_4N_{2,15}O_{10,775}$ obtenu à l'aide d'un appareil « C. G. R. » Θ 60 en utilisant la raie K_{α_1} du cuivre est relevé dans le tableau. Les raies en sont interprétables dans un système quadratique où $a = 8{,}87$ Å et $c = 5{,}06$ Å.

TABLEAU



$Ge_3Pb_4Cd_4N_{2,15}O_{10,775}$

θ.	$\frac{I}{I_1}$	d_{exp}	d_{calc}	h k l
7,05	8	6,276	6,280	1 1 0
10,25	3	4,329	4,318	1 1 1
12,32	2	3,610	3,614	2 0 1
13,51	2	3,297	3,290	2 1 1
14,28	40	3,123	3,119	2 2 0
14,96	37	2,984	2,990	3 0 0
16,19	100	2,763	2,763	1 1 2
19,62	2	2,294	2,290	3 2 1
20,56	5	2,193	2,190	2 2 2
20,92	15	2,157	2,155	4 1 0
25,32	30	1,801	1,804	2 0 2
27,35	12	1,676	1,668	3 0 3
30,04	10	1,538	1,540	0 0 4
30,73	10	1,507	1,509	4 0 3

La densité, mesurée après un dégazage soigné sous vide, est $d_4^{20} = 5,52$ ($d_{calc} = 5,66$) ce qui semble indiquer un nombre Z de motifs par maille égal à 8.

L'étude complète du système, actuellement en cours fera l'objet de publications ultérieures.

CONCLUSIONS. — Les premiers résultats d'une méthode originale de préparations d'oxynitrures métalliques de formule générale M M′ M″ $N_a O_b$ à partir d'une phase stable oxynitrure de plomb et de germanium ont permis d'isoler une phase oxynitrure de formule $Ge_3Pb_4Cd_4N_{2,15}O_{10,775}$. Cette phase de couleur blanche, stable de 620 à 830°C environ, fond ensuite avec début de vitrification et de décomposition. Son spectre X relevé a des raies interprétables dans un système quadratique avec les paramètres suivants : $a = 8,87$ Å et $c = 5,06$ Å et $d_{exp} = 5,52$ soit un nombre Z de motifs par maille égal à 8.

D'autres phases obtenues par cette technique, sont actuellement en cours d'étude.

(*) Séance du 28 février 1972.

(1) M.-T. FOURNIER et A. ARBUS (sous presse).
(2) G. CHARLOT, *Anal. Quant. minérale*, Masson, Paris, p. 567.
(3) J. GUYADER, *Rev. Chim. min.*, 8, 1971, p. 33.
(4) J. GUYADER, *Rev. Chim. min.*, 4, 1971, p. 937.

U. E. R.,
Sciences exactes et naturelles,
Laboratoire Chimie minérale II,
B. P. n° 45, 63-*Aubière,*
Puy-de-Dôme.

CHIMIE MINÉRALE. — *Bronzes de tungstène hexavalent contenant du thorium dans les sites interstitiels : phases* $Th^{IV}_{x/4}(B^{V}_{x}W^{VI}_{1-x})O_3$ ($B = Nb, Ta$). Note (*) de MM. **Jean-Yves Feneyrol**, **René Sabatier** et **Gilbert Baud**, présentée par M. Georges Champetier.

Deux nouvelles phases de type bronze sont isolées dans chacun des systèmes $Th_{x/4}(Nb_xW_{1-x})O_3$ et $Th_{x/4}(Ta_xW_{1-x})O_3$:
— une phase de symétrie quadratique isotype de la forme haute température de WO_3;
— une phase cubique de type pérovskite.
Nous précisons leurs domaines d'homogénéité et avons vérifié par une étude cristallographique la structure cubique simple, de groupe d'espace P *m* 3 *m*, de la phase pérovskite.

Ce travail se situe dans le cadre d'une étude, effectuée au laboratoire ([1]), sur des phases non stœchiométriques de tungstène hexavalent contenant deux cations différents en site octaédrique, de type $A_y(B_xW_{1-x})O_3$.

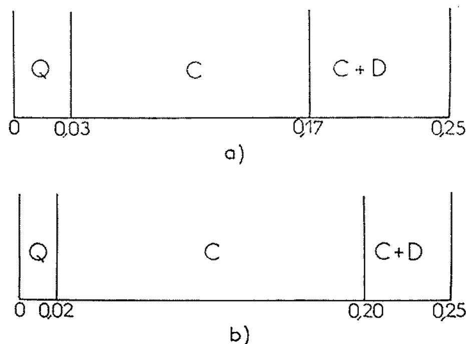
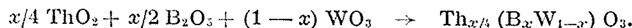


Fig. 1

a. Phases $Th_y(Nb_xW_{1-x})O_3$; *b*. Phases $Th_y(Ta_xW_{1-x})O_3$.

Nous avons préparé les phases $Th_{x/4}(B_xW_{1-x})O_3$ ($B = Nb, Ta$) par réaction dans l'état solide suivant le schéma réactionnel :



$$x/4\ ThO_2 + x/2\ B_2O_5 + (1 - x)\ WO_3 \rightarrow Th_{x/4}(B_xW_{1-x})O_3.$$

Le mélange d'oxydes, disposé en creusets de platine, est chauffé en ampoules de quartz scellées sous pression partielle d'oxygène, à une température de 1200°C pour B = Nb, 1250°C pour B = Ta. Les réactions sont complètes après deux traitements thermiques successifs de 12 h, séparés par un broyage. Le mode de refroidissement (trempe ou refroidissement lent) n'a pas d'influence sur la nature des phases observées.

Les produits se présentent sous la forme d'une poudre finement cristallisée dont la couleur varie du jaune vert au blanc lorsque la teneur en oxyde de tungstène diminue.

Pour chacun des systèmes étudiés (*fig.* 1) l'analyse radiocristallographique révèle l'existence de deux domaines monophasés :

— un domaine Q, de structure quadratique isotype de la forme haute température de WO_3;

— un domaine C, cubique de structure pérovskite,

et d'un domaine biphasé où apparaît à côté de la phase cubique, la phase limite D : $Th_{0,25}BO_3$ (B = Nb, Ta) de structure quadratique déjà signalée par Kovba et Trunov (2). L'absence de domaine biphasé entre les phases quadratique et cubique peut s'expliquer par la parenté structurale de ces deux formes cristallographiques. Le tableau I consigne la valeur des paramètres de maille aux limites des domaines d'homogénéité, les masses volumiques expérimentales et calculées pour les valeurs 0,015 et 0,09 du taux d'insertion ainsi que le nombre de motifs par maille.

TABLEAU I

Phases	Symétrie	Paramètres (Å)	Masses volumiques (g/cm³) $x/4$	ρ_{exp}	ρ_{calc}	Z
$Th_{x/4}(Nb_x W_{1-x})O_3$ $(0 < x/4 < 0,03)$.........	Quadratique (Q)	$a = 5,293$ $c = 3,817$	0,015	7,11	7,140	2
$Th_{x/4}(Ta_x W_{1-x})O_3$ $(0 < x/4 < 0,02)$..........	»	$a = 5,293$ $c = 3,814$	0,015	7,19	7,214	2
$Th_{0,03}(Nb_{0,12}W_{0,88})O_3$.......	Cubique (C)	$a = 3,790$	0,09	6,46	6,504	1
$Th_{0,17}(Nb_{0,68}W_{0,32})O_3$.......	»	$a = 3,882$				
$Th_{0,02}(Ta_{0,08}W_{0,92})O_3$.......	»	$a = 3,792$	0,09	7,41	7,442	1
$Th_{0,20}(Ta_{0,80}W_{0,20})O_3$.......	»	$a = 3,887$				

Les paramètres de la phase quadratique Q demeurent sensiblement constants dans tout le domaine d'homogénéité.

Les phases cubiques présentent un grand domaine d'existence, ce qui nous a permis de suivre l'évolution du paramètre de maille en fonction du taux d'insertion. La figure 2 montre que le paramètre croît linéairement avec la teneur en thorium.

La structure cristalline des phases cubiques a été déterminée à partir des diagrammes de poudre pour les compositions $Th_{0,11}(Nb_{0,44}W_{0,56})O_3$ et $Th_{0,15}(Ta_{0,60}W_{0,40})O_3$. Les intensités des raies de diffraction ont été mesurées par planimétrie et comptage, les deux méthodes donnant des résultats sensiblement identiques. Nous avons effectué les calculs

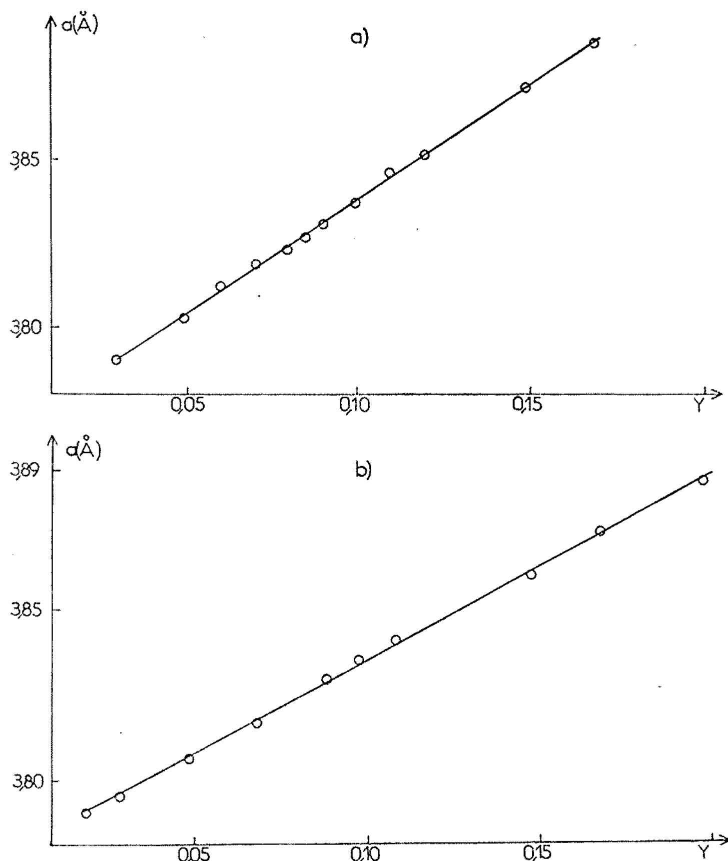


Fig. 2. — Phases $Th_y(B_xW_{1-x})O_3$: Courbes $a = f(y)$.
a. B = Nb; *b*. B = Ta.

d'intensité dans le groupe d'espace P *m* 3 *m* (tableau II) en attribuant aux atomes les positions suivantes :

Th	en (*a*) :	0, 0, 0
Nb (Ta), W	en (*b*) :	1/2, 1/2, 1/2
O	en (*c*) :	1/2, 1/2, 0; 1/2, 0, 1/2; 0, 1/2, 1/2

Les résultats confirment la structure de type pérovskite simple avec une répartition statistique, d'une part des atomes de niobium (ou tantale) et de tungstène dans les sites octaédriques, d'autre part des atomes de thorium et des lacunes dans les sites cubododécaédriques.

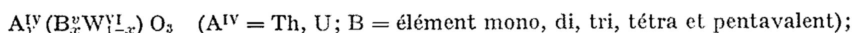
Antérieurement à nos travaux, Ostertag et Collins [(3), (4)] signalaient pour les bronzes « vrais » de tungstène $Th_{0,075}WO_3$ et $U_{0,08}WO_3$ des structures analogues, de type pérovskite lacunaire. Il est à noter que ces phases ne constituent qu'un cas particulier des phases non stœchiométriques formulées $A^{IV}_y(B^{V}_x W^{VI}_{1-x})O_3$ (A = Th, U; B = W^V). Aussi, compte

TABLEAU II

	$Th_{0,11}(Nb_{0,44}W_{0,56})O_3$		$Th_{0,15}(Ta_{0,60}W_{0,40})O_3$	
	$R = \frac{\Sigma \mid I_0 - I_c \mid}{\Sigma I_0} = 0{,}025$; $B = 1{,}8$ (Å²)		$R = \frac{\Sigma \mid I_0 - I_c \mid}{\Sigma I_0} = 0{,}019$; $B = 2{,}6$ (Å²)	
h k l	I_{obs}	I_{calc}	I_{obs}	I_{calc}
1 0 0	106	109,0	88	91,4
1 1 0	100	99,9	100	99,5
1 1 1	7	6,8	8	7,8
2 0 0	41	39,1	33	32,8
2 1 0	39	40,2	32	32,7
2 1 1	38	38,6	36	36,1
2 2 0	19	20,4	16	16,6
{ 2 2 1	} 15	{ 12,8	12	{ 10,0
{ 3 0 0		{ 3,2		{ 2,5
3 1 0	16	15,3	14	13,5
3 1 1	4	3,6	3	3,3
2 2 2	6	6,2	5	4,8
3 2 0	6	6,6	5	4,9

tenu de nos résultats, on peut penser qu'il existe également dans ces systèmes, pour des taux d'insertion inférieurs à 0,07, une phase quadratique de type WO_3 haute température.

Nous étendons actuellement cette étude aux phases du type



$A_y^{IV}(B_x^{y}W_{1-x}^{VI})O_3$ (A^{IV} = Th, U; B = élément mono, di, tri, tétra et pentavalent);

les premiers résultats obtenus laissent penser que la nature des phases observées dépend principalement de la taille du cation B.

(*) Séance du 6 mars 1972.

(1) R. SABATIER et G. BAUD, *J. inorg. nucl. Chem.*, 34, 1972, p. 872.

(2) L. KOVBA et V. TRUNOV, *Proc. Acad. Sci. U. S. S. R.* (Chem. Sect.), 147, 1963, p. 1015.

(3) W. OSTERTAG, *Inorg. Chem.*, 5, 1966, p. 758.

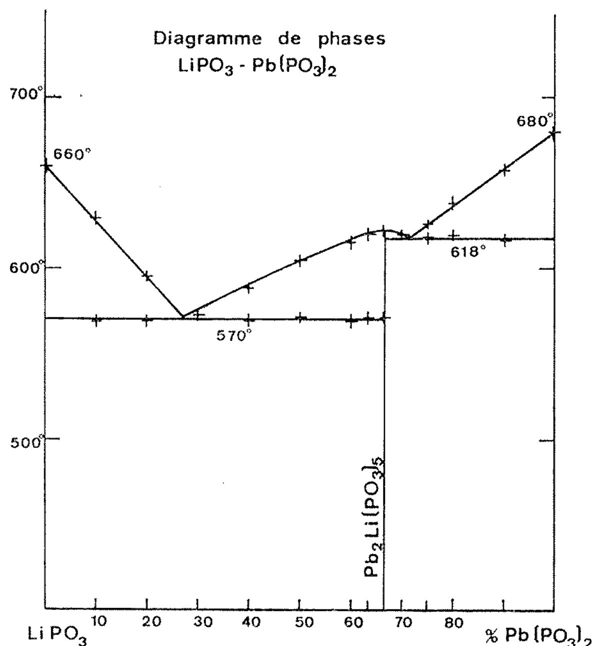
(4) W. OSTERTAG et C. V. COLLINS, *Mat. Res. Bull.*, 2, 1967, p. 217.

U. E. R. Sciences exactes et naturelles,
Service de Chimie minérale,
Complexe Scientifique des Cézeaux,
B. P. nº 45,
63-*Aubière,*
Puy-de-Dôme.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du diagramme d'équilibre entre le polyphosphate de lithium et le polyphosphate de plomb.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Grenier** et **Issoufou Mahama**, transmise par M. Louis Néel.

La détermination du diagramme d'équilibre $LiPO_3$-$Pb(PO_3)_2$ montre l'existence d'un seul composé défini : $Pb_2Li(PO_3)_5$. Sa maille monoclinique : $a = 12{,}242$ Å, $b = 9{,}647$ Å, $c = 5{,}502$ Å et $\beta = 90^o{,}97$ renferme deux unités $Pb_2Li(PO_3)_5$. Le groupe spatial est Pn.

Diagramme d'équilibre $LiPO_3$-$Pb(PO_3)_2$. — La détermination de ce diagramme a été faite en utilisant un appareillage de microanalyse thermique différentielle. Pour chaque composition, une première mesure a permis d'établir la température la plus basse, correspondant à une transformation ou à une fusion. Les valeurs précises des températures caractéristiques ont été obtenues au cours d'une seconde série de mesures effectuées avec des échantillons ayant été calcinés à une température inférieure de 100°C à la température la plus basse précédemment déterminée [soit $t = 520$°C pour les compositions supérieures à 66 % moléculaires de $Pb(PO_3)_2$ et $t = 470$°C pour les compositions contenant moins de 33 %



TABLEAU

$h\ k\ l$	d_{calc}	d_{obs}	I
0 1 0.....	9,64	9,61	47
1 1 0.....	7,57	7,55	31
2 0 0.....	6,12	6,10	16
2 1 0.....	5,16	5,15	4
1 0 $\bar{1}$.....	5,05	5,04	52
1 0 1.....	4,98	–	–
0 2 0.....	4,82	4,81	21
0 1 1.....	4,78	4,77	26
1 2 0.....	4,49	4,48	19
1 1 $\bar{1}$.....	4,47	–	–
1 1 1.....	4,43	4,42	14
2 1 $\bar{1}$.....	3,793	{ 3,788	{ 73
2 2 0.....	3,788		
3 1 0.....	3,757	–	–
2 1 1.....	3,740	3,739	100
0 2 1.....	3,636	3,626	21
1 2 $\bar{1}$.....	3,488	3,486	28
1 2 1.....	3,466	–	–
3 0 $\bar{1}$.....	3,304	3,302	11
3 0 1.....	3,250	3,249	4
0 3 0.....	3,215	3,213	12
2 2 $\bar{1}$.....	3,135	–	–
3 1 $\bar{1}$.....	3,125	–	–
3 2 0.....	3,115	{ 3,115	{ 48
1 3 0.....	3,110	–	
2 2 1.....	3,105	3,104	
3 1 1.....	3,080	–	–
4 0 0.....	3,060	3,057	12
4 1 0.....	2,916	2,916	12
2 3 0.....	2,846	–	–
0 3 1.....	2,776	–	–
0 0 2.....	2,750	2,748	4
3 2 $\bar{1}$.....	2,725	–	–
1 3 $\bar{1}$.....	2,712	2,711	{ 49
1 3 1.....	2,702	{ 2,695	
3 2 1.....	2,696		
0 1 2.....	2,645	–	–
4 1 $\bar{1}$.....	2,594	{ 2,594	{ 38
1 1 $\bar{2}$.....	2,594		
4 2 0.....	2,584	–	–
1 1 2.....	2,577	2,578	23
4 1 1.....	2,560	2,560	5
2 3 $\bar{1}$.....	2,536	–	–
3 3 0.....	2,525	{ 2,524	{ 12
2 0 $\bar{2}$.....	2,525		
2 3 1.....	2,520	–	–
2 0 2.....	2,493	2,494	7
2 1 $\bar{2}$.....	2,443	2,444	4
2 1 2.....	2,414	2,413	5
0 4 0.....	2,412	–	–
0 2 2.....	2,390	–	–
5 1 0.....	2,373	–	–
1 4 0.....	2,366	2,366	16
4 2 $\bar{1}$.....	2,352	{ 2,353	{ 14
1 2 $\bar{2}$.....	2,352		
1 2 2.....	2,339	2,340	11
4 2 1.....	2,326	–	–
3 3 $\bar{1}$.....	2,305	2,305	4
3 3 1.....	2,286	2,286	11

moléculaires de Pb $(PO_3)_2$]. Le diagramme d'équilibre obtenu est représenté par la figure. Ce diagramme met en évidence :

a. un composé défini $Pb_2Li(PO_3)_5$ à 66 % moléculaires de Pb $(PO_3)_2$, Son point de fusion est mesuré à 620 ± 3°C. Il est intéressant de noter que, parmi tous les diagrammes d'équilibre du type M^IPO_3-$M^{II}(PO_3)_2$, il s'agit du second exemple d'un composé défini apparaissant dans la zone riche en phosphate du cation bivalent. Le seul autre exemple connu à ce jour est le composé $Cu_3Cs_2(PO_3)_8$ apparaissant dans le système $CsPO_3$-Cu $(PO_3)_2$ [1];

b. un eutectique entre $LiPO_3$ et $Pb_2Li(PO_3)_5$ correspondant au palier invariant observé pour 570 ± 3°C;

c. un eutectique entre $Pb_2Li(PO_3)_5$ et Pb $(PO_3)_2$ et correspondant au palier invariant observé à 618 ± 3°C.

Étude cristallographique de $Pb_2Li(PO_3)_5$. — Des échantillons monocristallins ont été préparés par calcination à 550°C durant 12 h d'un mélange de carbonate de lithium, d'oxyde de plomb et de phosphate biammonique dans un rapport moléculaire de 1/4/20 environ.

L'étude des monocristaux obtenus au moyen d'une chambre de précession montre que le polyphosphate de lithium-plomb est monoclinique et que son groupe spatial est P*n*.

Les paramètres de la maille sont :

$a = 12{,}242 \pm 0{,}008$ Å, $b = 9{,}647 \pm 0{,}006$ Å, $c = 5{,}502 \pm 0{,}003$ Å, $\beta = 90{,}97 \pm 0°{,}03$.

Cette maille d'un volume de 650 Å^3 renferme deux unités $Pb_2Li(PO_3)_5$.

Le dépouillement d'un diagramme de poudre de ce composé est donné dans le tableau. Les données fournies par ce tableau ont été recueillies à l'aide d'un diffractogramme effectué à vitesse lente [1/8° (θ)/mn] en utilisant la longueur d'onde du cuivre $K_{\alpha_1 \alpha_2}$. Les intensités sont les hauteurs des pics au-dessus du fond continu.

(*) Séance du 28 février 1972.

(1) M. Laügt et C. Martin, *Materials Research Bulletin* (à paraître).

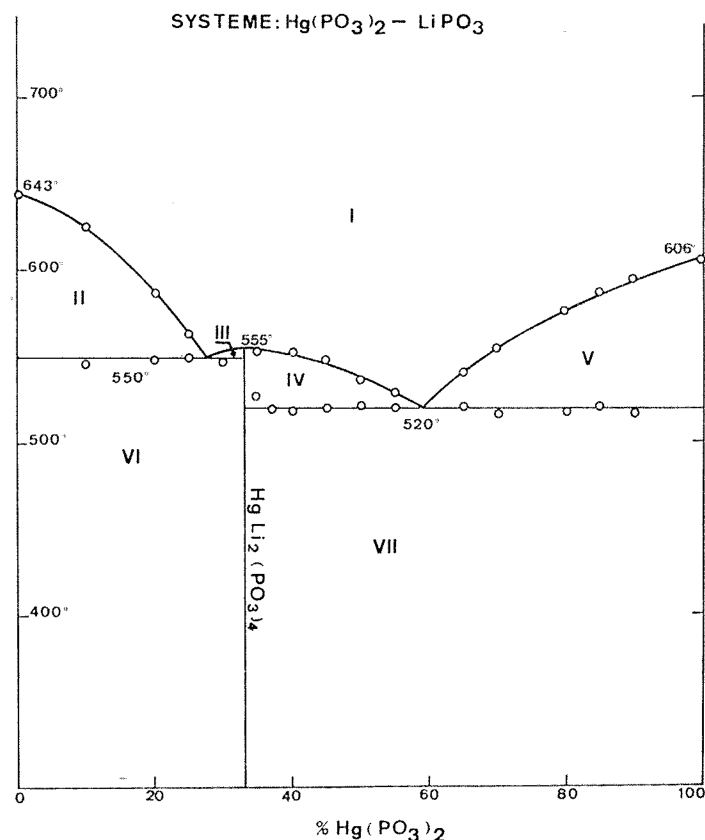
Laboratoire des Rayons X,
C. N. R. S.,
Cedex 166,
38-*Grenoble-Gare, Isère.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du diagramme d'équilibre entre le polyphosphate de lithium et le polyphosphate de mercure.* Note (*) de

Mmes **Claire Raholison** et **Marie-Thérèse Averbuch-Pouchot**, transmise par M. Louis Néel.

La détermination du diagramme d'équilibre $LiPO_3$-$Hg(PO_3)_2$ montre l'existence d'un seul composé défini $HgLi_2(PO_3)_4$. Sa maille monoclinique : $a = 9,445$ Å, $b = 9,983$ Å, $c = 9,518$ Å et $\alpha = 91°,89$ renferme quatre unités $HgLi_2(PO_3)_4$. Le groupe spatial est $P\,2_1/c$.

Diagramme d'équilibre $LiPO_3$-$Hg(PO_3)_2$. — Ce diagramme d'équilibre a été établi par analyse thermique différentielle utilisée en montée de température. Les échantillons utilisés étaient des mélanges de deux poly-



phosphates ayant subi une précalcination de plusieurs jours à 350°C. Cette calcination était entrecoupée de fréquents broyages d'homogénéisation.

TABLEAU I

Zones numérotées de la figure 1

I.........	liquide	II........	$LiPO_3$ + liquide
III........	$HgLi_2(PO_3)_4$ + liquide	IV.......	$HgLi_2(PO_3)_4$ + liquide
V.........	$Hg(PO_3)_2$ + liquide	VI.......	$LiPO_3$ + $HgLi_2(PO_3)_4$
VII.......	$HgLi_2(PO_3)_4$ + $Hg(PO_3)_2$		

L'échelle horizontale est en pour-cent moléculaires de $Hg(PO_3)_2$.

La représentation graphique de ce diagramme d'équilibre est donnée dans la figure explicitée par le tableau I. On observe un seul composé défini à fusion congruente à 33 % moléculaires de $Hg(PO_3)_2$. Il s'agit de $HgLi_2(PO_3)_4$.

TABLEAU II

$h\ k\ l$	d_{calc}	d_{obs}	I_{obs}
1 0 0.....	9,44	–	0
0 1 1.....	6,89	–	0
1 1 0.....	6,86	6,85	100
1 1 $\bar{1}$.....	5,63	–	0
1 1 1.....	5,50	–	0
0 2 0.....	4,99	4,99	6
0 0 2.....	4,76	–	0
2 0 0.....	4,72	4,72	46
0 2 1.....	4,42	4,42	5
1 2 0.....	4,41	–	0
1 0 $\bar{2}$.....	4,30	–	0
0 1 2.....	4,29	–	0
2 1 0.....	4,27	–	0
1 0 2.....	4,19	–	0
1 2 $\bar{1}$.....	4,03	5,03	26
1 2 1.....	3,979	3,979	33
1 1 $\bar{2}$.....	3,952	3,957	36
2 1 $\bar{1}$.....	3,936	–	0
1 1 2.....	3,865	3,863	29
2 1 1.....	3,850	–	0
0 2 2.....	3,443	3,446	57
2 2 0.....	3,429	–	0
2 0 $\bar{2}$.....	3,406	–	0
2 0 2.....	3,296	3,296	12
1 2 $\bar{2}$.....	3,259	–	0
2 2 $\bar{1}$.....	3,250	3,252	24
2 1 $\bar{2}$.....	3,223	–	0
1 2 2.....	3,210	–	0
2 2 1.....	3,202	3,201	15
3 0 0.....	3,147	–	0
{ 0 3 1.....	{ 3,141	{ 3,139	{ 36
{ 1 3 0.....	{ 3,139		
2 1 2.....	3,130	–	0

$h\ k\ l$	d_{calc}	d_{obs}	I_{obs}
0 1 3.....	3,022	3,020	22
3 1 0.....	3,002	3,001	12
1 3 $\bar{1}$.....	2,991	–	0
1 3 1.....	2,971	2,971	2
1 1 $\bar{3}$.....	2,905	–	0
3 1 $\bar{1}$.....	2,889	–	0
1 1 3.....	2,852	–	0
3 1 1.....	2,837	–	0
2 2 $\bar{2}$.....	2,815	2,814	11
2 2 2.....	2,751	2,751	9
0 3 2.....	2,727	–	0
2 3 0.....	2,720	2,720	2
0 2 3.....	2,677	–	0
3 0 $\bar{2}$.....	2,666	–	0
2 3 0.....	2,662	–	0
1 3 $\bar{2}$.....	2,633	–	0
2 3 $\bar{1}$.....	2,629	2,628	12
1 3 2.....	2,606	–	0
{ 2 3 1.....	{ 2,602	{ 2,601	{ 18
{ 1 2 $\bar{3}$.....	{ 2,594	{ 2,594	
3 0 2.....	2,585	2,585	14
{ 2 1 $\bar{3}$.....	{ 2,583	{ 2,581	{ 19
{ 3 2 $\bar{1}$.....	{ 2,583		
3 1 $\bar{2}$.....	2,576	–	0
1 2 3.....	2,556	2,555	8
3 2 1.....	2,545	2,545	9
2 1 3.....	2,509	–	0
3 1 2.....	2,503	2,502	13
0 4 0.....	2,496	–	0
0 4 1.....	2,414	–	0

ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE. — Des échantillons monocristallins de $HgLi_2(PO_3)_4$ ont été préparés en calcinant à 350°C durant 12 h, 10 cm³ d'acide orthophosphorique dans lesquels on avait introduit 1 g d'oxyde mercurique et 1,5 g de carbonate de lithium. Les cristaux obtenus se présentent sous la forme de prismes à section carrée.

Ce même composé peut se préparer à l'état pulvérulent en calcinant, de manière très progressive (montée en température lente jusqu'à 350°C, 4 jours de calcination à 350°C, puis 24 h au moins à 500°C), un mélange en proportions stœchiométriques de phosphate biammonique, carbonate de lithium et oxyde mercurique.

L'étude des cristaux obtenus montre que $HgLi_2(PO_3)_4$ est monoclinique avec une maille :

$$a = 9{,}445 \pm 0{,}003 \text{ Å}, \quad b = 9{,}983 \pm 0{,}003 \text{ Å},$$
$$c = 9{,}518 \pm 0{,}003 \text{ Å}, \quad \beta = 91{,}89 \pm 0^{\circ}{,}03.$$

renfermant quatre unités formulaires.

Le groupe spatial est $P\,2_1/c$.

Le tableau II donne le dépouillement d'un diagramme de diffraction de ce nouveau composé. Les données expérimentales ont été recueillies à l'aide de diffractogrammes effectués à vitesse lente [1/8° (θ)/mn] en utilisant la longueur d'onde du cuivre $K_{\alpha_1\alpha_2}$. Les intensités observées sont les hauteurs des pics au-dessus du fond continu.

Il est intéressant de noter que la maille de $HgLi_2(PO_3)_4$ donnée plus haut présente de grandes analogies avec celle du polyphosphate de cadmium-lithium : $CdLi_2(PO_3)_4$. La symétrie des cristaux de ce dernier sel est cependant orthorhombique [1].

On observe pour $CdLi_2(PO_3)_4$:

$$a = 9{,}375 \text{ Å}, \quad b = 10{,}150 \text{ Å}, \quad c = 9{,}495 \text{ Å}$$

et deux groupes spatiaux possibles : $P\,mcn$ ou $P\,2_1\,cn$.

(*) Séance du 28 février 1972.

(1) M. T. AVERBUCH-POUCHOT et A. DURIF, *Mat. Res. Bull.*, 4, 1969, p. 859-868.

Laboratoire des Rayons X,
C. N. R. S.,
Cedex 166,
38-*Grenoble-Gare, Isère*
et
Faculté des Sciences,
Tananarive, Madagascar.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de dérivés méthylés de l'indène et de l'indane.* Note (*) de MM. Alain-Georges Heilbrunn et Ernest Maréchal, présentée par M. Georges Champetier.

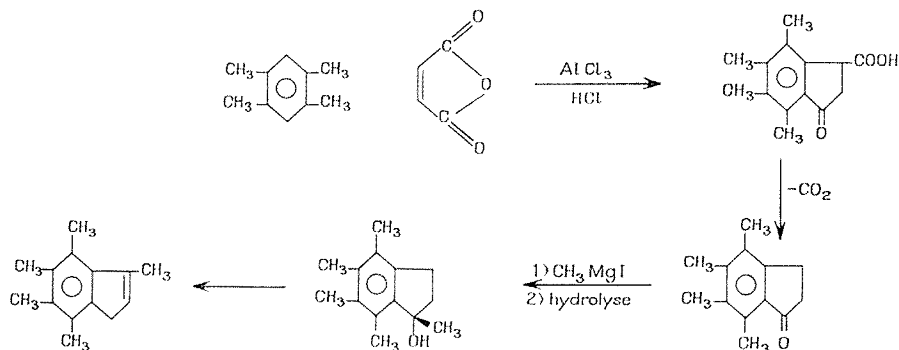
Le pentaméthyl-3.4.5.6.7 indène a été synthétisé dans le but d'étudier ensuite sa polymérisation. Le diméthyl-1.1 indane a été préparé à partir du diméthyl-1.1 indène afin de préciser quelques points de la polymérisation de ce monomère.

1. Synthèse du pentaméthyl-3.4.5.6.7 indène. — *Synthèse du pentaméthyl-3.4.5.6.7 indène.* — Nous n'avons rencontré dans la littérature aucune référence relative à ce composé.

Nous l'avons obtenu par condensation de l'iodure de méthylmagnésium avec la tétraméthyl-4.5.6.7 indanone et déshydratation de l'indanol obtenu.

Pour synthétiser la tétraméthyl-4.5.6.7 indanone, nous avons utilisé la méthode mise au point par Evrard et Maréchal [1] et qui consiste à faire agir l'anhydride maléïque sur le durène. Cette technique donne, en effet, de meilleurs résultats que la méthode d'Aitken et coll. [2] qui consiste à cycliser l'acide β-durylpropionique dans le fluorure d'hydrogène liquide; ou que la méthode de Lustig [3].

Le principe de la préparation est donné par la suite de réactions ci-dessous :



1° *Synthèse de l'acide tétraméthyl-4.5.6.7 indanone-1 carboxylique-3.* — Nous l'avons préparé directement par action du durène sur l'anhydride maléïque en présence d'une quantité de chlorure d'aluminium double de la quantité théorique, en suspension dans le chlorure de méthylène et en atmosphère de chlorure d'hydrogène. Rdt 75 %; F 217°C.

— Le spectre de résonance magnétique nucléaire se compose de :

• 3 pics à 2,2, 2,3 et $2,6.10^{-6}$ correspondant aux protons des groupements méthyle;

• 1 triplet centré à $2,9.10^{-6}$ correspondant aux protons du groupement méthylène;

• 1 triplet à $4,2.10^{-6}$ correspondant au proton tertiaire en 3;

• 1 pic situé à $9,1.10^{-6}$ dans les conditions d'enregistrement et correspondant au proton de la fonction OH.

— Le spectre infrarouge fait apparaître notamment :

• le pic V (C=O) à 1690 cm^{-1};

• le massif carboxyle de 2 600 à 3 500 cm^{-1}.

2° *Préparation de la tétraméthyl*-4.5.6.7 *indanone*-1. — Nous avons décarboxylé l'acide précédent par simple chauffage à 220°C sous atmosphère inerte pendant 30 mn. Un sublimateur n'a pu être utilisé, l'acide se sublimant avant l'indanone malgré la grande différence des températures de fusion. Rdt 45 %; F 155°C.

— Le spectre de résonance magnétique nucléaire comporte :

• 3 pics situés à 2,2, 2,3 et $2,6.10^{-6}$ respectivement et correspondant aux protons des groupements méthyle;

• 1 massif complexe de 2,4 à $3,1.10^{-6}$ correspondant aux protons des deux groupements méthylène.

— Le spectre infrarouge montre notamment le pic du carbonyle à 1690 cm^{-1} et la disparition du massif carboxylique entre 2 600 et 3 500 cm^{-1}.

3° *Préparation du pentaméthyl*-1.4.5.6.7 *indanol*-1. — Nous avons condensé l'iodure de méthylmagnésium sur l'indanone précédente pendant 24 h au reflux de l'éther. Nous avons obtenu dans tous les cas un mélange d'alcool et de carbure. Rdt 80 %.

Sur le spectre infrarouge on relève notamment le massif centré à 3 450 cm^{-1} caractéristique d'une fonction alcool et l'apparition à 1610 cm^{-1} d'un pic correspondant au V (C=C) indénique.

4° *Synthèse du pentaméthyl*-3.4.5.6.7 *indène*. — Nous avons déshydraté l'alcool précédent en le traitant au reflux par une solution aqueuse à 10 % d'acide oxalique durant 2 h. Rdt 65 %; F 104°C.

— Sur le spectre infrarouge on remarque notamment : le pic situé à 1610 cm^{-1}, dû au V (C=C) indénique et la disparition du pic large centré à 3 450 cm^{-1}, caractéristique de la fonction alcool.

— Sur le spectre de résonance magnétique nucléaire on relève :

• 1 massif centré à $6,1.10^{-6}$ correspondant au proton en 2 couplé avec le CH_2 et le CH_3 du sommet 3;

• 1 massif centré à $3,1.10^{-6}$ correspondant au groupement CH_2 en 1 couplé avec le proton en 2;

• 1 pic à $2,5.10^{-6}$ correspondant au groupe méthyle en 7;

• 1 pic large à $2,25.10^{-6}$ correspondant aux groupes méthyle en 3, 4, 5 et 6.

Ce spectre présente de grandes analogies avec le spectre du méthyl-3 indène et du tétraméthyl-4.5.6.7 indène. En particulier dans le spectre de ce dernier carbure, on remarque que le groupement méthyle en 7 donne un pic ayant un déplacement différent de celui dû aux trois autres groupes méthyle.

2. Synthèse du diméthyl-1.2 indane. — Nous l'avons obtenu par réduction de Clemensen de la diméthyl-2.3 indanone, elle-même obtenue selon la méthode de Koelsh et Le Claire. La technique expérimentale de réduction est la suivante.

On recouvre de 16 g de zinc en grenailles par de l'acide chlorhydrique normal en présence de traces de cuivre. Le zinc devient noir. On le lave et on le recouvre d'une solution à 1 g/l de chlorure mercurique. Après 1 h de contact, on lave soigneusement à l'eau. On ajoute 300 g de mercure et on recouvre le tout d'acide chlorhydrique 0,5 n. On laisse reposer.

Dans un ballon, on introduit l'amalgame puis 800 ml d'acide chlorhydrique concentré et 16 g de diméthyl-3.3 indanone-1. On chauffe pendant 4 h à 100°C sous agitation violente. On laisse refroidir doucement en agitant. On reprend par de l'éther. La couche éthérée est lavée, séchée sur $CaCl_2$. On distille sous bon vide et on récupère un liquide blanc. R 20 %.

Le spectre de résonance magnétique nucléaire se compose de :

• 1 pic unique à $1,25.10^{-6}$ correspondant aux protons des deux groupements méthyle;

• 2 triplets centrés à 1,9 et $2,9.10^{-6}$ correspondant aux protons en 2 et 3;

• 1 pic unique à $7,15.10^{-6}$ correspondant aux protons aromatiques.

Il peut paraître étonnant de trouver le même déplacement chimique pour les protons des groupements méthyle du diméthyl-1.1 indène et du diméthyl-1.1 indane. Une double liaison crée à cet effet un cône de déblindage de part et d'autre de son axe. L'explication est probablement que dans le diméthyl-1.1 indène, les groupements méthyle se trouvent à la

jonction de ces deux cônes, c'est-à-dire que la double liaison ne provoque sur leurs protons aucun déplacement chimique. Il devient alors concevable que l'hydrogénation de cette double liaison ne modifie pas le déplacement chimique des protons des groupes méthyle.

(*) Séance du 21 février 1972.

(1) E. Maréchal, P. Evrard et P. Sigwalt, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2049.
(2) R. R. Aitken, G. M. Badger et J. W. Cook, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 331.
(3) E. Lustig et E. P. Ragelis, *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 1398.
(4) C. F. Koelsh et C. D. Le Claire, *J. Org. Chem.*, 6, 1941, p. 516.

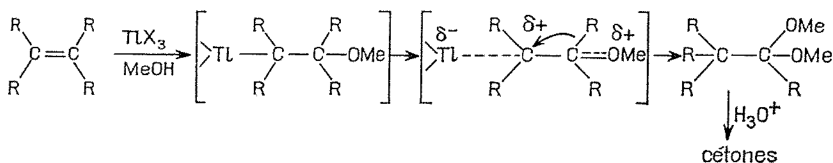
Institut National Supérieur
de Chimie industrielle
et Institut Scientifique de Haute Normandie,
B. P. n° 8,
76-*Mont-Saint-Aignan,*
Seine-Maritime.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse selon Mc Killop de cétones et d'aldéhydes ramifiés. Étude de l'oxydation thallique d'oléfines gemdisubtituées et tétrasubstituées.* Note (*) de MM. **Claude Lion** et **Jacques-Émile Dubois**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

L'oxydation thallique, réaction rapide du nitrate de thallium avec les oléfines simples, est ralentie avec les oléfines ramifiées. Elle n'est plus régiosélective : un mécanisme à complexe π est proposé pour rendre compte des produits obtenus.

L'oxydation thallique des oléfines par les sels de thallium (III) a fait l'objet d'études récentes [(1), (2), (3)]. Mc Killop et coll. (1) ont montré l'intérêt des sels de thallium (III), puissants agents d'oxydation très utiles en synthèse. Dans certaines conditions expérimentales, on peut tirer parti du pouvoir électrophile élevé de Tl^{3+} et de l'hétérolyse facile des liaisons carbone-thallium, c'est le cas de l'oxydation des oléfines par le nitrate de thallium. Ainsi, dans le méthanol Mc Killop et coll. (1) ont réalisé des synthèses de cétones et d'aldéhydes à partir d'oléfines.

Le mécanisme de la réaction, admis par ces auteurs, fait intervenir le solvant, la décomposition de l'organothallique intermédiaire a lieu avec migration 1-2 de groupe alcoyle. Le schéma réactionnel proposé rend bien compte de la nature des produits formés, après hydrolyse acide :



Les quelques exemples étudiés par les auteurs (1) (styrènes et stilbènes substitués, une oléfine aliphatique terminale), indiquent que l'attaque du sel de thallium se fait toujours sur le carbone le moins substitué de la double liaison (addition Markovnikoff) et migration du groupe alcoyle vers la charge positive qui se développe lors de la rupture de la liaison carbone-métal.

Cette observation de l'addition privilégiée du métal sur le carbone le moins substitué de la double liaison est confirmée par Kruse et

Bednarski ([3]) qui ont isolé l'organothallique de la réaction entre l'isobutylène et de l'acétate de thallium.

SYNTHÈSE DE CÉTONES ET ALDÉHYDES SUBSTITUÉS. — Nous avons pensé à la réaction d'oxydation thallique, car le réarrangement 1-2 permet de prévoir la synthèse de cétones à carbone tertiaire :



Nous avons supposé que la migration 1-2 d'un groupe alcoyle est *plus contrôlée ici où elle est concertée avec un relâchement de la liaison*

TABLEAU

Produits d'oxydation thallique de quelques oléfines après hydrolyse acide.

Exp.	Oléfine		Composé carbonylé (%)		DEL
1	$Me_2C=CMe_2$	a	*t*-BuCOMe	(25)	FO (3000) (0000)
2	Et(Me)C=CMe_2	a	*t*-BuCOEt	(6)	FO (3000) (1000)
			t-AmCOMe	(25)	FO (3100) (0000)
3	Et(Me)C=CH_2	a	Et(Me)CHCHO	(25)	FO (2100)
			Et_2CO	(31)	FO (1000) (1000)
4	*t*-Bu(Me)C=CH_2	a	*t*-Bu(Me)CHCHO	(18)	FO (2111)
			t-BuCOEt	(15)	FO (3000) (1000)
5	*neo*-Pen(Me)C=CH_2	a	*neo*-Pen(Me)CHCHO [b]	(16)	FO (2100★★) (3000) (0000)
6	*t*-Bu(*i*-Pr)C=CH_2	c	*t*-Bu(*i*-Pr)CHCHO [b]	(15)	FO (2221)
7	*t*-$Bu_2C=CH_2$	c	*t*-Bu_2CHCHO	(6)	FO (2222)
			t-BuCO*neo*-Pen	(22)	FO (3000) (1111)

a, Oléfines commerciales.

b, Dans ces cas, seul l'aldéhyde a été identifié.

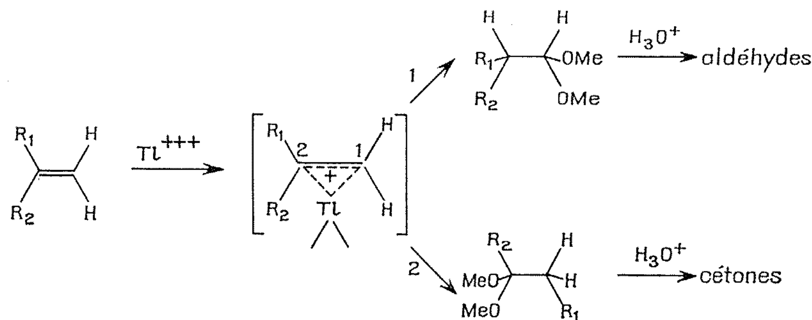
c, Oléfines obtenues par deshydratation des alcools correspondants [([5]), ([6])].

carbone-métal que lors des réarrangements 1-2 *des ions hydroxy-carbonium* comme c'est le cas dans l'évolution des cétones en milieu sulfurique ([4]) où la *fragmentation concurrente* peut devenir dominante.

Les résultats donnés dans cette Note concernent des oléfines gemdisubstituées ou tétrasubstituées en vue de la synthèse de composés carbonylés à carbone soit tertiaire, soit secondaire très ramifiés.

Nos résultats expérimentaux pour une réaction réalisée dans les conditions opératoires de Mc Killop et coll. [1] confirment les observations de ces auteurs mais montrent qu'il existe un *problème d'orientation* au niveau de la formation de la liaison carbone-métal et un *problème de compétition* au niveau des groupes migrants. La réaction *d'oxydation thallique n'est donc pas régiosélective.* Dans ces conditions, la connaissance du mécanisme d'oxydation et de la réactivité en fonction de la structure des oléfines et du milieu sont nécessaires pour optimiser les synthèses de composés très substitués. Par ailleurs, la réaction est non seulement sensible à la structure des oléfines dans son orientation mais elle l'est également dans son rendement global. D'une manière générale les réactions sont plus lentes qu'avec les oléfines peu encombrées et on obtient parfois un mélange complexe d'autres produits (expériences 3, 4, 7). Constatons qu'à ce stade de nos travaux, les structures étudiées ne montrent pas d'effets de fragmentation lors de la migration de groupes alcoyles. Ceci reste à vérifier et à confirmer.

Nos résultats pourraient être interprétés avec le schéma de Mc Killop où l'attaque électrophile est ponctuelle mais il faudrait l'élargir et admettre des attaques sur les deux carbones de la double liaison. Il nous paraît préférable de supposer l'existence d'un *complexe thallique à charge délocalisée* (*complexe* π).



Notons que dans l'oxydation thallique de l'éthylène en éthylène glycol un complexe à charge délocalisée a déjà été postulé [2].

L'attaque du complexe par MeOH peut orienter la réaction vers les produits obtenus, mais on peut également envisager un mécanisme concerté « MeOH-migration 1-2 du groupe alcoyle » pour en rendre compte. Un tel contrôle dans l'état de transition pourrait favoriser les migrations 1-2 contraintes et s'opposer au relâchement par fragmentation.

Cette voie d'obtention de cétones, malgré les complications rencontrées est intéressante pour les quelques synthèses étudiées et son évaluation fait l'objet de travaux complémentaires.

(*) Séance du 14 février 1972.

(1) Mc Killop, J. H. Hunt, E. C. Taylor et F. Kienzle, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 5275; Mc Killop College de France, conférence du 13 mars 1971; *Bull. bimens. Soc. Chim. Fr.*, 4 *b*, 1971, p. 13.
(2) P. H. Henry, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1965, p. 4423.
(3) W. Kruse et T. M. Bednarski, *J. Org. Chem.*, 36, 1971, p. 1154.
(4) J. E. Dubois et P. Bauer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 4510; *Ibid.*, p. 4511.
(5) J. E. Dubois et C. Lion, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1377.
(6) J. S. Lomas, D. S. Sagatys et J. E. Dubois, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 599.

Laboratoire
de Chimie organique physique
de l'Université de Paris VII,
associé au C. N. R. S.,
1, *rue Guy-de-la-Brosse,*
75-Paris, 5e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Méthode générale d'introduction d'une unité carbonée sur les hydrates de carbone par action du carbanion dithianne*-1.3-*yl*-2. Note (*) de Mlle **Anne-Marie Sepulchre**, MM. **Georges Vass** et **Stephan Dov Gero**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

L'addition stéréospécifique du carbanion **1** sur les composés **2**, **7** et **13** conduit respectivement aux dérivés **3** (80 %), **8** (60 %) et **15** (60 %). Le *D*-hamameloside de méthyle **6** a été préparé à partir du composé **3**. Les dérivés C-méthyl-3 hexofurannose **9** et pentofurannose **11** ont été obtenus à partir du composé **8**. La désulfurisation du composé **15** conduit à l'heptose **17**.

Ces différentes réactions montrent que l'action du carbanion **1** donne accès aux hydrates de carbone de type A, B ou C, partie glucidique de certains antibiotiques.

Nous avons récemment [1] introduit dans le domaine des hydrates de carbone, l'emploi du carbanion dithianne-1.3-yl-2 **1** décrit par Corey et Seebach [2]. L'action de ce réactif **1** apparaît comme une méthode générale de synthèse de la partie glucidique de type A, B ou C de certains antibiotiques. On désigne par composés du type A ou B, les hydrates de carbone à chaîne ramifiée et par composés du type C, les homologues supérieurs des sucres usuels : heptose, octose, etc.

Nous avons décrit dans une Note précédente [1] la synthèse des hydrates de carbone à chaîne ramifiée du type B, et nous rapportons ici la généralisation de cette méthode à la synthèse des hydrates de carbone du type A et C.

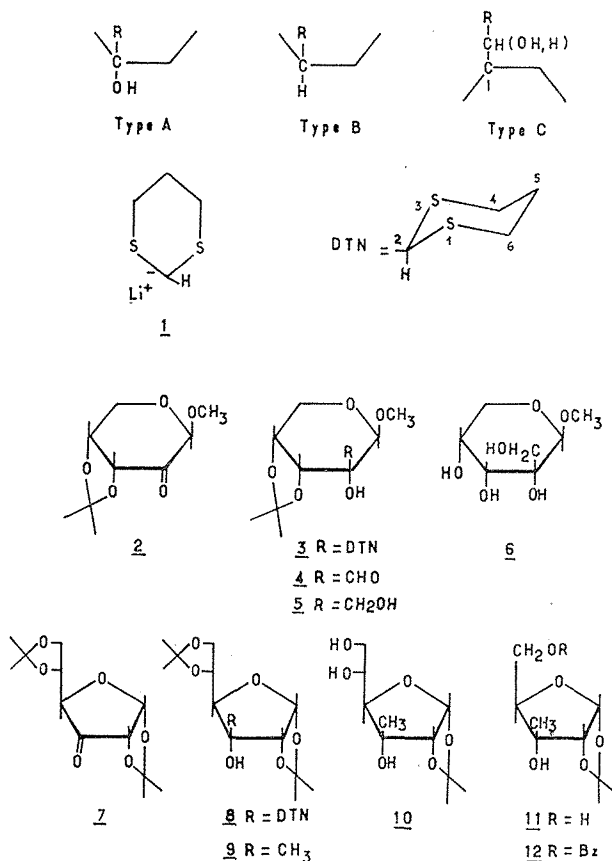
L'addition du carbanion **1** sur les cétosucres doit conduire aux hydrates de carbone à chaîne ramifiée du type A (ramification portée par un carbone quaternaire du cycle). Il a ainsi été préparé un dérivé du *D*-hamamelose **6** et des dérivés C-méthyl *ribo* hexo ou pentofurannoses **9** et **11**.

L'addition du carbanion **1** sur une quantité équimolaire de *O*-isopropylidène-3.4 β-*D*-*erythro*-pentulosopyrannoside de méthyle **2** [3] dans le tétrahydrofuranne anhydre à — 60°, conduit d'une manière stéréospécifique au composé cristallin **3** [F 98-99°, $[\alpha]_D$ — 82° (c. 1,29; $CHCl_3$)] (80 %). La configuration absolue du carbone en position 2 a été établie par corrélation chimique.

L'hydrolyse du groupement dithiannyle du composé **3** par le trifluoroéthérate de bore en présence d'oxyde de mercure dans le tétrahydrofuranne aqueux [4] conduit au composé **4**. La réduction du groupement formyle de ce dernier, par le borohydrure de lithium dans le diméthoxyéthane, donne le composé **5**. Le groupement isopropylidène en position 3.4 sur le composé **5**, est ensuite hydrolysé par l'acide chlorhydrique N/10. Le composé solide ainsi obtenu **6** [F 132-133°, $[\alpha]_D$ — 152° (c. 1,02; C_2H_5OH)]

présente, après sublimation sous 0,01 mm de mercure à 120° (température du bain), les mêmes caractéristiques que le dérivé du *D*-hamamelose (C-hydroxyméthyl-2 β-*D*-*ribo*-pyrannoside de méthyle) décrit par Novak et Sorm ([5]) [litt. ([5]), F 132,5-133°,5, $[\alpha]_D$ — 148°,7 (c. 0,45; C_2H_5OH)].

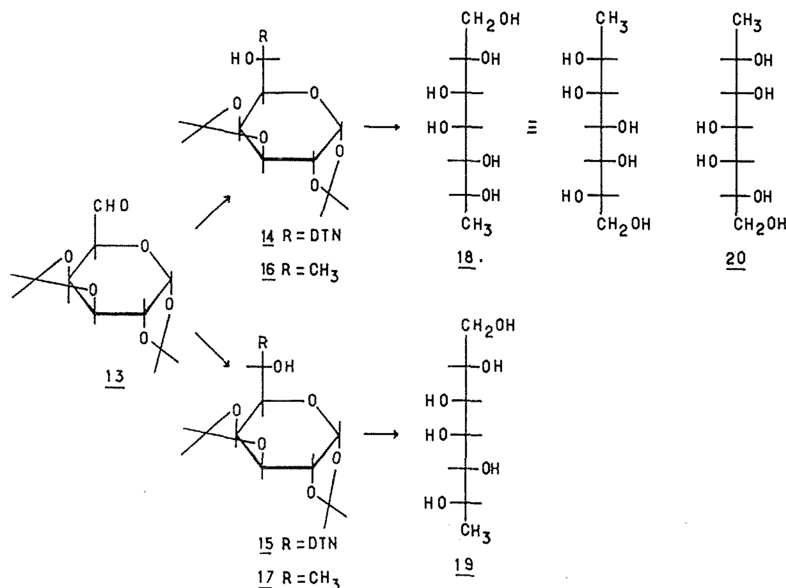
Cette corrélation montre que le dérivé **3** est le C-(dithianne-1'.3'-yl-2')-2 *O*-isopropylidène-3.4 β-*D*-*ribo*-pyrannoside de méthyle.



L'addition du dérivé lithien **1** sur le di-*O*-isopropylidène-1.2; 5.6-α-*D*-*ribo*-hexofurannosulose-3 **7** ([6]), réalisée dans les mêmes conditions que pour le dérivé **2**, est également stéréospécifique. Le dérivé cristallin d'addition **8**, est isolé avec un rendement de 60 % [F 96-98°, $[\alpha]_D$ + 5° (c. 2,03; $CHCl_3$)].

Le traitement par le nickel de Raney du composé **8** dans l'éthanol à reflux, conduit au dérivé **9** [F 102-103°, $[\alpha]_D$ + 21° (c. 1,24; $CHCl_3$)] (99 %). La stéréochimie du composé **9** a également été établie par corrélation chimique.

L'hydrolyse par une solution d'acide sulfurique à 0,4 %, du groupement isopropylidène en position 5.6 sur le composé **9**, conduit au dérivé **10**. Le C-méthyl-pentose **11** formé après coupure oxydative du dérivé **10**, par le periodate de sodium, suivie d'une réduction par le borohydrure de sodium, est isolé sous forme de monobenzoate **12** [F 109-110°, $[\alpha]_D + 12°$ (c. 1,04; $CHCl_3$)]. Ce dérivé **12** a les mêmes caractéristiques que le *O*-benzoyl-5 *O*-isopropylidène-1.2 *C*-méthyl-3 *α-D-ribo*-furannose synthétisé par Nutt et coll. (7) [litt. (7), F 109-111°, $[\alpha]_D + 12°,6$ (c. 2,4; $CHCl_3$)].



Il découle de cette corrélation que les composés **8** et **9** ont bien la configuration « ribo » indiquée.

La synthèse des hydrates de carbone du type C, homologues supérieurs importants des sucres usuels, nécessite l'introduction d'une unité carbonée fonctionnalisée, ce qui peut être réalisé grâce à l'action de l'anion **1**.

L'action d'une quantité équimolaire du carbanion **1** sur le di-*O*-isopropylidène-1.2; 3.4 *α-D-galacto*-hexodialdo-pyrannose 1,5 **13** (8) effectuée à — 60° dans certaines conditions, conduit à un seul isomère [F 139-142°, $[\alpha]_D - 65°$ (c. 1,08; $CHCl_3$)] (60 %). Pour trancher entre les deux possibilités **14** et **15**, le composé obtenu a été traité par le nickel de Raney dans l'éthanol à reflux. Le dérivé désoxy-7 di-*O*-isopropylidène-1.2; 3.4 heptose [F 92-93°, $[\alpha]_D - 52°$ (c. 1,13; $CHCl_3$)] formé, a ensuite été réduit par le borohydrure de sodium après hydrolyse préalable des cycles cétaliques. Le désoxy-7 heptitol isolé après cette suite de réactions, est homo-

gène en chromatographie sur couche mince de cellulose (éluant : acétone-eau 9 : 1, révélateur : $AgNO_3$-NaOH, R_G 1,35) et cristallise dans le méthanol [F 137-140°, $[\alpha]_D + 2°$ ($\mp$ 1°) (c. 1,02; H_2O) et $[\alpha]_D + 11°$ (c. 0,8; C_5H_5N)].

Si le composé d'addition de l'anion **1** sur l'aldéhyde **13** est le composé **14**, la suite de réactions effectuées doit conduire au désoxy-7 *D-glycéro-D-galacto*-heptitol **18** qui doit avoir le même point de fusion que son énantiomère **20** décrit dans la littérature ([9]) [F 180-183°] et un pouvoir rotatoire inverse [litt. ([9]), $[\alpha]_D + 14°$ (H_2O)]. Or les caractéristiques du désoxy-7 heptitol obtenu ne correspondent pas à ces donnés, il s'agit donc du désoxy-7-*L-glycéro-D-galacto*-heptitol **19**. Donc le composé obtenu par action du lithien **1** sur l'aldéhyde **13** est le *C*-(dithianne-1'.3'-yl-2')-6 di-*O*-isopropylidène-1.2; 3.4 *L-glycéro-α-D-galacto*-heptose **15**.

Ces différents résultats ainsi que ceux non encore publiés, suggèrent que l'action du dithianne-1.3-yl-2 lithium et de ses dérivés, apportera une solution générale à certains problèmes posés par la synthèse de la partie glucidique de divers antibiotiques [([10]), ([11]), ([12])].

(*) Séance du 21 février 1972.

([1]) A. M. Sepulchre, G. Lukacs, G. Vass et S. D. Gero, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1180; A. M. Sepulchre, G. Lukacs, G. Vass et S. D. Gero, *Angew. Chem. Angew. Chem.*, 84, 1972, p. 111.

([2]) E. J. Corey et D Seebach, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 4, 1965, p. 1075; D. Seebach, *Synthesis*, 1, 1969, p. 17.

([3]) A. Rosenthal et M. Sprinzl, *Can. J. Chem.*, 48, 1970, p. 3253.

([4]) E. Vedejs et P. L. Fuchs, *J. Org. Chem.*, 36, 1971, p. 366.

([5]) J. J. K. Novak et F. Sorm, *Collection Czechoslov. Chem. Comm.*, 30, 1965, p. 3303.

([6]) W. Sowa et G. H. S. Thomas, *Can. J. Chem.*, 44, 1966, p. 836.

([7]) R. F. Nutt, M. J. Dickinson, F. W. Holly et E. Walton, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 1789.

([8]) D. Horton, M. Nakadate et J. M. J. Tronchet, *Carbohyd. Res.*, 7, 1968, p. 56.

([9]) E. Fischer et O. Piloty, *Chem. Ber.*, 23, 1890, p. 3106; Valentin, *Collection Czechoslov. Chem. Comm.*, 3, 1931, p. 499.

([10]) Les composés décrits dans cette Note ont donné des analyses élémentaires en accord avec la théorie.

([11]) M. le Professeur E. Lederer a porté de l'intérêt à ce travail.

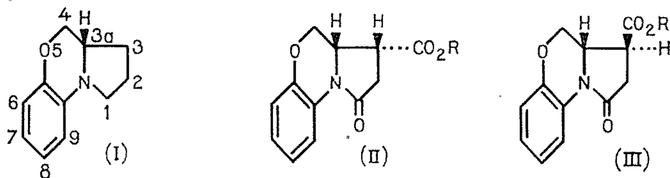
([12]) Cette étude a bénéficié d'une aide financière de la Ligue Nationale Française contre le Cancer et de la Fondation pour la Recherche Médicale Française.

Institut de Chimie
des Substances naturelles,
C. N. R. S.,
91-*Gif-sur-Yvette,*
Essonne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Tétrahydro*-1.2.3.3 *a* 4 H-*pyrrolo*-[2.1-*c*] *benzoxazine*-1.4 *et dérivés*. Note (*) de MM. **Henri Técher**, **Michel Kryvenko** et **Marcel Pesson**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Préparation de l'éthoxycarbonylméthyl-3 (*e*) 2 H-benzoxazine-1.4 (VI) qui, par condensation avec l'oxalate d'éthyle, fournit la dioxo-1.2 éthoxycarbonyl-3 tétrahydro-1.2.3.3 *a* 4 H-pyrrolo-[2.1-*c*] benzoxazine-1.4 (VII). L'alkylation de (VI) par le bromacétate d'éthyle, suivie d'une cyclisation de Dieckmann, conduit à un β-cétoester à partir duquel l'oxo-2 tétrahydro-1.2.3.3 *a* 4 H-pyrrolo-[2.1-*c*] benzoxazine-1.4 (XI_a, X = O) est obtenue. Ces composés permettent l'accès à la tétrahydro-1.2.3.3 *a* 4 H-pyrrolo-[2.1-*c*] benzoxazine-1.4 (I) et aux acides oxo-1 carboxyliques-3 *cis* et *trans* correspondants, ainsi qu'à leurs esters (II) et (III).

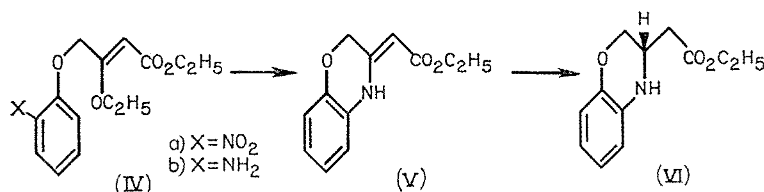
Au cours de nos travaux sur la 2 H-benzoxazine-1.4 [(1), (2)] et les aryl-1 oxo-2 carboxy-4 pyrrolidines (3), nous avons été amenés à étudier la préparation de substances résultant de la fusion des deux hérérocycles, notamment les dérivés de la tétrahydro-1.2.3.3 *a* 4 H-pyrrolo-[2.1-*c*] benzoxazine-1.4 (I). Ce type de composés est encore peu connu, seuls quelques termes ont été récemment décrits [(4) à (7)].



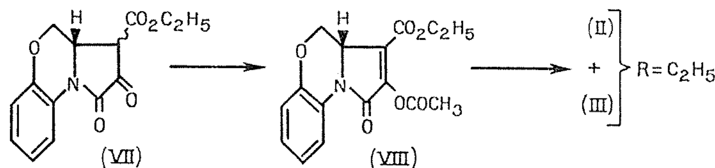
Nous avons utilisé comme matière première pour nos synthèses l'éthoxycarbonylméthyl-3 (*e*) 2 H-benzoxazine-1.4 (VI) (8), non encore décrite à notre connaissance. Elle a été obtenue par les réactions suivantes : *a*. l'éthoxy-3 bromo-4 crotonate d'éthyle (9), condensé (95°; 1 h), au sein du DMF (1), avec l'*o*-nitrophénolate de potassium donne (Rdt 80 %) l'éthoxy-3 *o*-nitrophénoxy-4 crotonate d'éthyle (IV_a), F 74°; ν (C=O), 1700 cm^{-1}; ν (C=C), 1642 cm^{-1}; ν (NO_2), 1520 et 1355 cm^{-1} (KBr); *b*. (IV_a) est hydrogéné (nickel Raney; éthanol), à pression et température ordinaires, en (IV_b) dont la cyclisation thermique (150°) fournit (Rdt 73 %) l'éthoxycarbonylméthylène-3 2 H-benzoxazine-1.4 (V), F 48-50°; $É_{0,08}$ 143°; ν (NH), 3 290 cm^{-1}; ν (C=O), 1665 cm^{-1}; ν (C=C), 1630 cm^{-1} (film). La fréquence basse du carbonyle amène à proposer pour (V) une structure à double liaison exocyclique (10); *c*. la réduction de (V), qui nécessite des conditions énergiques, comparables à celles utilisées pour d'autre β-aminocrotonates (11) (nickel Raney; éthanol; 100 bars; 100°), donne (Rdt 94 %) l'éthoxycarbonylméthyl-3 (*e*) 2 H-benzoxazine-1.4.(VI), liquide, $É_{0,5}$ 136°; n_D^{20} 1,5428; ν (NH), 3 378 cm^{-1}; ν (C=O), 1723 cm^{-1} (film).

L'examen des modèles moléculaires de (VI) et l'étude par RMN d'alkyl-3 2 H-benzoxazine-1.4 (12) nous font attribuer l'orientation axiale (*a*) à

l'atome d'hydrogène et la position équatoriale (*e*) au substituant en 3 *a* et par suite à toutes les substances qui en dérivent.



L'aminoester (VI), en présence d'éthylate de sodium dans l'éthanol bouillant, réagit avec l'oxalate d'éthyle pour donner (Rdt 73 %) la dioxo-1.2 éthoxycarbonyl-3 tétrahydro-1.2.3.3 *a* 4 H-pyrrolo-[2.1-*c*] benzoxazine-1.4 (VII), F 177° fortement énolisée à l'état solide : ν (OH), 3 300 cm^{-1}; ν (C=O), 1728 et 1678 cm^{-1}; ν (C=C), 1645 cm^{-1} (KBr); coloration rose avec $FeCl_3$ éthanolique. (VII), traitée (85° ; 3 h) par un excès d'anhydride acétique et une quantité catalytique de chlorure d'acétyle, engendre (Rdt 91 %) l'oxo-1 acétoxy-2 éthoxycarbonyl-3 dihydro-1.3 *a* 4 H-pyrrolo-[2.1-*c*] benzoxazine-1.4 (VIII), F 140° (éthanol); ν (C=O), 1782, 1720 et 1706 cm^{-1}; ν (C=C), 1657 cm^{-1}.



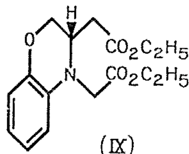
L'acétate d'énol (VIII), en solution alcoolique, soumis à l'action de l'hydrogène (nickel Raney; 80 bars; 80°; 4 h), fournit un produit brut qui, après cristallisation dans l'oxyde d'isopropyle, donne un ester solide (A) (Rdt 34 %) et un ester huileux (B) (Rdt 56 %).

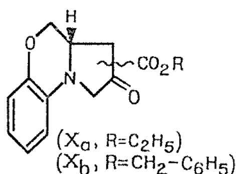
Le solide (A), F 123°; ν (C=O), 1723 et 1695 cm^{-1} (KBr); est stable au reflux d'une solution éthanolique d'éthylate de sodium, en accord avec la structure *trans* de l'oxo-1 éthoxycarbonyl-3 (*a*) tétrahydro-1.2.3.3 *a* 4 H-pyrrolo-[2.1-*c*] benzoxazine-1.4 (III, R = C_2H_5). Elle donne par hydrolyse acide ou alcaline l'oxo-1 carboxy-3 (*a*) tétrahydro-1.2.3.3 *a* 4 H-pyrrolo-[2.1-*c*] benzoxazine-1.4 (III, R = H), F 244° (acétone/hexane); ν (C=O), 1730 et 1650 cm^{-1} (KBr); ester méthylique par CH_2N_2 (III, R = CH_3), F 124°.

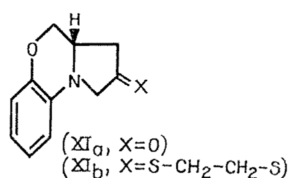
Le liquide (B) redonne l'acide *trans* par saponification, mais l'hydrolyse acétochlorhydrique conduit à l'oxo-1 carboxy-3 (*e*) tétrahydro-1.2.3.3 *a* 4 H-pyrrolo-[2.1-*c*] benzoxazine-1.4 *cis* (II, R = H), F 210° (eau); ν (C=O) 1740 et 1683 cm^{-1} (KBr); ester méthylique (II, R = CH_3), F 110°. L'hydrolyse acide des esters (II, R = CH_3) et (III, R = CH_3) regénère les acides

de départ : ces résultats confirment la stéréochimie attribuée à chacun des composés.

L'aminoester (VI), traité (95°; 8 h) par le bromacétate d'éthyle en excès, fournit la bis-(éthoxycarbonylméthyl)-3 (*e*).4 2 H-benzoxazine-1.4 (IX) (Rdt 90 %), liquide, $É_{0,7}$ 168°; n_D^{22} 1,5261; ν (C=O), 1735 et 1720 cm^{-1} (nujol). Elle est cyclisée (Rdt 79 %), par ter-BuOK dans le toluène au reflux, en un composé unique, l'éthoxycarbonylméthyl-1 (ou -3) oxo-2 tétrahydro-1.2.3.3 *a* 4 H-pyrrolo-[2.1-*c*] benzoxazine-1.4 (X_a), F 115° (heptane); ν (C=O), 1764 et 1723 cm^{-1} (KBr). L'hydrolyse acide de (X_a) ne conduit qu'à des résines. L'alcool benzylique la transestérifie ([13]) à 210° en benzyloxycarbonyl-1 (ou -3) oxo-2 tétrahydro-1.2.3.3 *a* 4 H-pyrrolo-[2.1-*c*] benzoxazine-1.4 (X_b), F 116°, hydrogénolysée (charbon palladié à 10 %, acétate d'éthyle) puis décarboxylée en oxo-2 tétrahydro-1.2.3.3 *a* 4 H-pyrrolo-[2.1-*c*] benzoxazine-1.4 (XI_a), F 155° (éthanol) ν (C=O), 1745 cm^{-1} (KBr). (X_a) et (X_b) donnent une coloration violette avec $FeCl_3$.







Le dithioéthylènecétal (XI_b), F 135°, désulfuré (nickel Raney), aboutit à la tétrahydro-1.2.3.3 *a* 4 H-pyrrolo-[2.1-*c*] benzoxazine-1.4 (I), liquide, brunissant rapidement à l'air, $É_{0,45}$ 106-107°; n_D^{22} 1,5778; spectre infrarouge : bandes intenses à 1605, 1508, 1500, 1322, 1208, 1043 et 738 cm^{-1} (film).

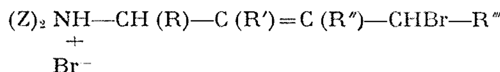
(*) Séance du 31 janvier 1972.

(1) (*a*) H. Técher, M. Pesson et M. Dursin, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 154; (*b*) *Ibid.*, 270, série C, 1970, p. 107.
(2) H. Técher, M. Kryvenko, M. Lavergne et M. Pesson, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1601.
(3) M. Pesson, D. Humbert, M. Dursin et H. Técher, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 478.
(4) M. Artico, G. de Martino et V. Nacci, *Chem. and Ind.*, 1968, p. 1601.
(5) M. Artico, G. de Martino et J. Massa, *Il Farmaco*, 24, Ed. Sci., 1969, p. 285.
(6) M. Artico, G. C. Porretta et G. de Martino, *J. Heter. Chem.*, 8, 1971, p. 283.
(7) G. W. H. Cheeseman, M. Rafiq, P. D. Roy, C. J. Turner et G. V. Boyd, *J. Chem. Soc.*, série C, 1971, p. 2018.
(8) Les composés décrits ont donné des analyses élémentaires satisfaisantes.
(9) E. B. Reid et W. R. Ruby, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 1054.
(10) L. S. Kaminski et M. Lamchen, *J. Chem. Soc.*, série C, 1967, p. 1683.
(11) R. Bloch, *Ann. Chim.*, 10, 1965, p. 583.
(12) G. Barker, G. P. Ellis et D. A. Wilson, *J. Chem. Soc.*, série C, 1971, p. 2079.
(13) W. G. Laver, A. Neuberger et J. J. Scott, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 1474.

Service de Recherches, Laboratoire Roger Bellon,
159, avenue du Roule,
92-Neuilly-sur-Seine, Hauts-de-Seine.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Obtention d'esters et de diamines diéthyléniques à partir de bromhydrates d'amines allyliques bromées.* Note (*) de M. **Jean-Yves Le Borgne** et Mlle **Martine Taran**, présentée par M. Henri Normant.

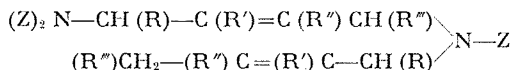
Les bromhydrates d'amines bromées du type



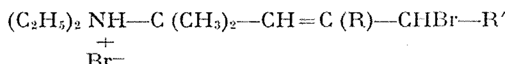
traités par CH_3—COOK conduisent aux esters acétiques correspondants :



L'action de K_2CO_3 en solution aqueuse pemet le passage aux diamines diéthyléniques :



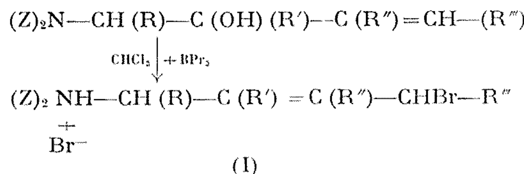
Le comportement des amines éthyléniques bromées du type



vis-à-vis de CH_3COOK et de K_2CO_3 a déjà été évoqué dans une Note précédente (1).

Les composés homologues dont le carbone voisin de l'azote est monosubstitué ou non substitué, étudiés dans les mêmes conditions, offrent de nouvelles possibilités réactionnelles.

1. Préparation des bromhydrates d'amines éthyléniques bromés (I). — Ils sont obtenus par action de PBr_3 en solution chloroformique sur les aminoalcools :



Ils sont isolés par addition d'éther anhydre et purifiés par redissolution dans le chloroforme ou l'acétone, suivie d'une reprécipitation par l'éther.

Les structures, confirmées par RMN, montrent que, lors du traitement par PBr_3, la transposition allylique a lieu quels que soient les substituants.

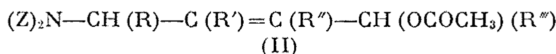
Les rendements indiqués dans le tableau I concernent des composés recristallisés. Ceux qui n'y figurent pas, s'adressent à des produits dont la purification est très difficile.

TABLEAU I

Rendements et constantes des bromhydrates d'amines allyliques bromées (I)

Z	R	R′	R″	R‴	Rdt %	F (°C)
C_2H_5...........	H	C_2H_5	H	H	92	124
CH_3...........	H	CH_3	H	CH_3	95	136
CH_3...........	H	CH_3	H	H	–	133
C_2H_5...........	CH_3	CH_3	H	CH_3	–	131
C_2H_5...........	C_2H_5	H	H	CH_3	–	142
C_2H_5...........	H	CH_3	CH_3	H	90	169
C_2H_5...........	H	CH_3	H	H	95	118
C_2H_5...........	H	CH_3	H	CH_3	94	127

2. ACTION DE CH_3COOK : PRÉPARATION D'AMINOESTERS ÉTHYLÉNIQUES (II). — Les composés (I) traités par CH_3COOK en milieu acétonique, à température ordinaire, pendant 48 h, conduisent aux esters acétiques (II), à l'exclusion de tout autre isomère, en particulier, de transposition allylique [1] :



$$(Z)_2N—CH(R)—C(R')=C(R'')—CH(OCOCH_3)(R''')$$

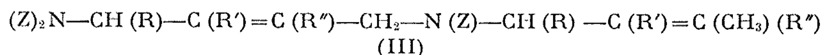
(II)

TABLEAU II

Rendements et constantes des esters acétiques (II)

R	R′	R″	R‴	Rdt %	É (°C/mm Hg)	n_t^D	$d_{4/t}$
H.........	CH_3	CH_3	H	35	$117/_{12}$	$1{,}4565/_{21}$	$0{,}9190/_{21}$
H.........	CH_3	H	H	60	$114/_{19}$	$1{,}4490/_{23}$	$0{,}9162/_{23}$
CH_3.......	CH_3	H	CH_3	65	$114/_{13}$	$1{,}4490/_{21}$	$0{,}9086/_{21}$
H.........	C_2H_5	H	CH_3	15	$114/_{11}$	$1{,}4508/_{21}$	$0{,}9043/_{21}$
H.........	C_2H_5	H	H	40	$119/_{12}$	$1{,}4500/_{21}$	$0{,}9116/_{21}$

3. ACTION DU K_2CO_3 : OBTENTION DE DIAMINES DIÉTHYLÉNIQUES. — Les composés (I) traités par K_3CO_2 en solution aqueuse, à l'ébullition, conduisent à des diamines diéthyléniques de type (III), exclusivement lorsque $R''' = H$ et $R' \neq H$



$$(Z)_2N—CH(R)—C(R')=C(R'')—CH_2—N(Z)—CH(R)—C(R')=C(CH_3)(R'')$$

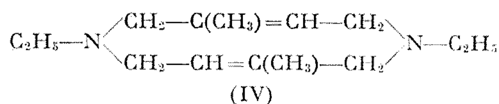
(III)

TABLEAU III

Rendements et constantes des diamines diéthyléniques (III)

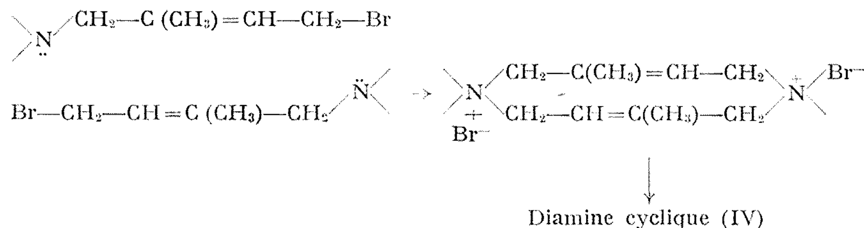
Z	R	R′	R″	Rdt %	É (°C/mm Hg)	n_t^D	$d_{4/t}$
CH_3........	H	CH_3	H	10	$62/_{12}$	$1{,}4555/_{21}$	$0{,}8322/_{21}$
C_2H_5........	H	CH_3	H	15	$135/_{12}$	$1{,}4671/_{21}$	$0{,}8463/_{21}$
C_2H_5........	H	C_2H_5	H	27	$120/_{08}$	$1{,}4680/_{21}$	$0{,}8424/_{21}$
C_2H_5........	CH_3	CH_3	H	50	$130/_{1,5}$	$1{,}4765/_{21}$	$0{,}8609/_{21}$
C_2H_5........	H	CH_3	CH_3	60	$122/_{1,5}$	$1{,}4740/_{24}$	$0{,}8553/_{24}$

Notons que dans un seul cas, une cyclisation sous la forme du composé (IV) a pu être observée à côté de la diamine diéthylénique (III)



($\hat{E}_{14}$ 108; n_D^{21} 1,4575; d_4^{21} 0,8341; Rdt 5 %)

Cette cyclisation pourrait s'effectuer par condensation de deux molécules sous la forme d'un composé di-ammonium quaternaire, suivie d'une double dégradation d'Hoffmann selon le schéma



Cependant, la faiblesse du rendement et la strucutre des composés (III) semblent indiquer que ce type de cyclisation et de double dégradation n'est pas le seul à intervenir.

Nous ne sommes pas actuellement en mesure de donner une explication cohérente, rendant compte de l'ensemble des phénomènes observés. Il apparaît toutefois que l'on puisse invoquer diverses dégradations d'ammoniums quaternaires, résultant, selon la nature des substituants, de cyclisations d'une ou de deux molécules d'amines éthyléniques bromées (I). Ces mécalismes sont actuellement à l'étude.

(*) Séance du 17 janvier 1972.

(1) *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 415.

Laboratoire
de Chimie pharmaceutique,
U. E. R. du Médicament,
avenue du Professeur-Léon-Bernard,
35-Rennes, Ille-et-Vilaine.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Désamination nitreuse d'amines β-alléniques.*

Note (*) de MM. **Jean-Pierre Dulcère**, **Maurice Santelli** et **Marcel Bertrand**, présentée par M. Henri Normant.

La désamination nitreuse de six amines β-alléniques conduit en général aux acétates et alcools β-alléniques correspondants.
La transposition homoallénylique normalement attendue n'est observée qu'exceptionnellement.

La solvolyse des tosylates β-alléniques donne des produits cyclisés résultant d'une participation de l'enchaînement allénique au départ du tosylate [(1), (2)]. Le schéma 1 résume très brièvement les principaux résultats observés.

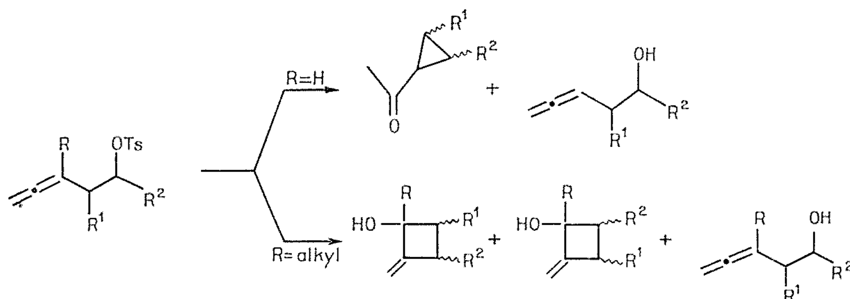
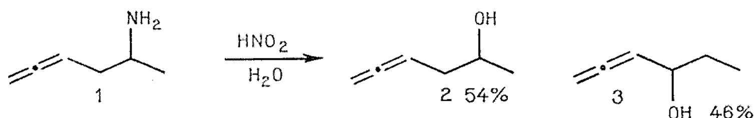


Schéma 1

L'étude de la désamination nitreuse des amines β-alléniques nous a paru constituer la suite logique et le complément de ce travail.

A cette fin, nous avons étudié la réactivité de six amines dont trois sont cycliques [pour les méthodes de préparation, *voir* (3)].

La désamination en phase aqueuse par l'acide nitreux (4) conduit à des alcools alléniques. Ainsi, avec l'amine **1**, on obtient deux alcools en proportions équivalentes : l'un est l'hexadiène-1.2 ol-5 **2**, analogue à l'amine de départ, tandis que le second, l'hexadiène-1.2 ol-4 **3**, provient d'une migration d'hydrure.



Afin d'éviter la formation de quantités trop importantes de produits de migration d'hydrure, nous avons modifié les conditions opératoires en

effectuant la désamination nitreuse à l'aide du nitrite de *n*-butyle en milieu acétique ou en milieu non acide [le solvant étant alors le chloroforme ([5])].

Les résultats expérimentaux (*schéma* 2) montrent que, dans la majorité des cas, les seuls produits formés sont l'alcool et l'acétate correspondant à l'amine étudiée, auxquels s'ajoutent quelquefois des carbures d'élimination surtout lorsqu'on opère en milieu non acide.

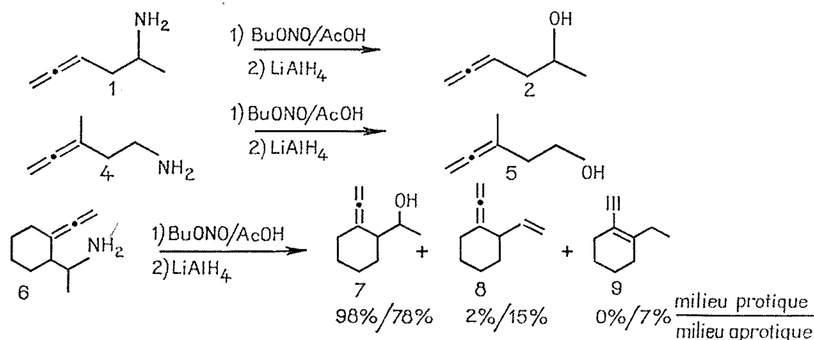


Schéma 2

Un résultat analogue est observé avec les amines cycliques **10** *trans* et **10** *cis*, mais dans ce cas, il est possible d'obtenir des précisions sur la stéréochimie de la réaction (*voir* tableau I).

TABLEAU I

		OH	OH	OAc	OAc		Non identifiés (*)
NH2 10 trans.	protique.....	81 %	2,3 %	4,3 %	4,2 %	0 %	8,3%
	aprotique....	60	2	6	3	12	17
NH2 10 cis.	protique.....	77	2	16	4	1	0
	aprotique....	57	3	17	2	13	8

(*) Les produits non identifiés ne sont pas des produits bicycliques provenant de la transposition homoallénylique ([2]).

On peut voir en effet :

a. que les alcools β-alléniques sont les produits majeurs et qu'ils se forment avec rétention de configuration à partir de l'amine *trans* et avec inversion de configuration pour l'amine *cis*;

b. que la formation des acétates est moins stéréosélective; néanmoins, pour l'amine **10** *cis*, la fraction majeure des acétates provient d'une inversion de configuration.

Ces résultats sont tout à fait comparables à ceux de la désamination nitreuse de cyclohexylamines substituées ([6]), ce qui nous conduit à admettre l'absence de participation de l'enchaînement allénique au cours de la désamination nitreuse des amines **10** *trans* et **10** *cis*.

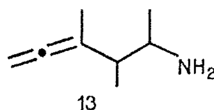
La transposition homoallénylique n'a finalement été observée qu'au cours de la désamination nitreuse de l'amine **11**.

TABLEAU II

	NH2 (1) BuONO, AcOH (2) $LiAlH_4$	OTs H_2O, CO_3Ca
OH	6 %	36,5 %
OH	10	19
OH	10	4,5
OH	4	10
OH	52	0
OH	4	3,5
Non identifiés	14	7

A propos des produits obtenus rassemblés dans le tableau II, on remarque qu'ils sont identiques à ceux formés dans l'hydrolyse du tosylate correspondant **12** ([2]). Mais on note que les produits cyclisés sont nettement moins abondants (30 %) dans la désamination nitreuse que dans l'hydrolyse du tosylate (95 % environ).

Ce résultat assez exceptionnel nous incite à penser qu'il est nécessaire que l'amine soit substituée et acyclique pour que la transposition homoallénylique se manifeste au cours d'une réaction de désamination nitreuse. Cette hypothèse sera confirmée par l'étude de la désamination nitreuse de l'amine ramifiée **13** ([7]).



(*) Séance du 31 janvier 1972.

([1]) M. HANACK et J. HAFFNER, *Tetrahedron Letters*, 1964, p. 2191.

([2]) M. BERTRAND et M. SANTELLI, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2251 et 266, 1968, p. 231; *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 3699.

([3]) J. P. DULCÈRE, B. RAGONNET, M. SANTELLI et M. BERTRAND, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 975.

([4]) O. A. REUTOV et T. N. SHATKINA, *Tetrahedron*, 18, 1962, p. 237.

([5]) J. LEVISALLES et J. F. MOUCHARD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 678.

([6]) W. G. DAUBEN, R. C. TWEIT et C. MANNERSKANTZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4420.

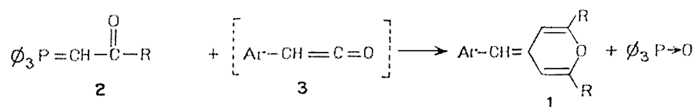
([7]) J. P. DULCÈRE, M. SANTELLI et M. BERTRAND, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972 (à paraître).

Laboratoire de Synthèse organique A,
Faculté des Sciences,
place Victor-Hugo, 13-Marseille,
Bouches-du-Rhône.

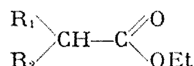
CHIMIE ORGANIQUE. — *Vérification du mécanisme concernant la formation de noyaux pyranniques à partir de P-ylures à caractère bétaïnique; mise en évidence des intermédiaires céténiques et alléniques.* Note (*) de M. Michel Dupré. et Mme Hélène Strzelecka, présentée par M. Henri Normant.

Le diphénylcétène et le diphénylacétate d'éthyle opposés aux P-ylures à caractère bétaïnique conduisent aux benzhydrylidène-4 pyrannes. On isole, dans le cas du diphénylcétène, les cétones alléniques intermédiaires.

Dans le cadre de l'étude de la formation de noyaux pyranniques **1** à partir des P-ylures à caractère bétaïnique **2**, opposés aux benzoyldiazométhane, chlorure et anhydride d'acide phénylacétique, des intermédiaires aldocéténiques **3**, composés non isolables, ont été postulés [([1a]) à ([1d])].



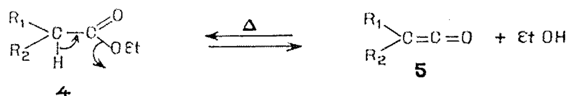
Cette étude a été étendue aux esters activés du type **4** ([1e]) :



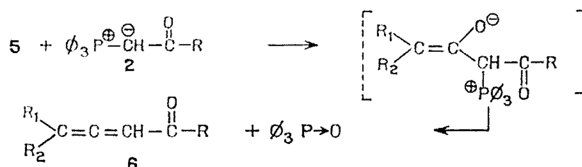
activation liée à la mobilité du proton en α du groupement ester, due à la présence des groupements attracteurs R_1 ou R_2 (CO—R; COOEt; C≡N).

Un mécanisme réactionnel comportant plusieurs étapes successives avait été envisagé pour ce type de réactions et notamment pour celles ayant lieu avec les esters **4**.

Première étape : Formation du cétène **5** par thermolyse de l'ester **4** ([2]).

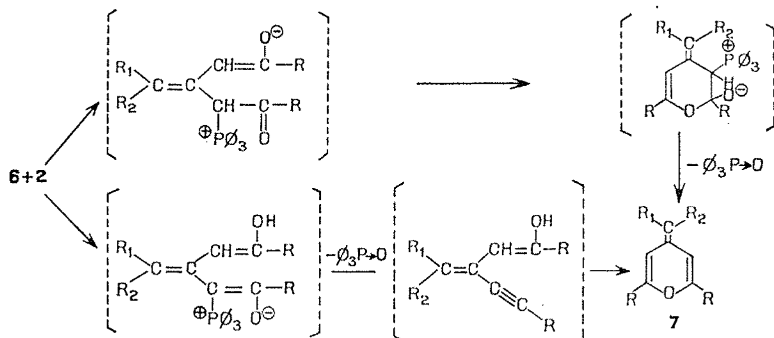


Deuxième étape : Addition du P-ylure **2** sur le cétène formé. La bétaïne de Wittig engendrée se décompose pour donner une cétone allénique **6** ([3]).

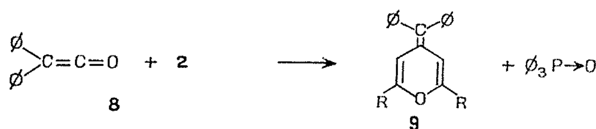


Troisième étape : Addition d'une deuxième molécule de P-ylure. Formation du méthylènepyranne **7**.

Les additions de P-ylures sur les cétones alléniques ont été décrites [([1c]), ([1d]), ([6])].



Afin de mettre en évidence l'intermédiaire cténique, une réaction avait été proposée selon laquelle un cétène isolable : le diphénylcétène **8**, opposé aux P-ylures **2**, devait conduire aux benzhydrylidène-4 pyrannes **9** ([4]).



Le produit isolé à l'époque (F 284°) s'est avéré par la suite différent du composé **9** ($R = \Phi$).

La présente Note rapporte les résultats expérimentaux obtenus, appuyant l'existence des intermédiaires céténiques et alléniques. Le diphénylcétène **8**, selon la première étape du mécanisme déjà postulé, serait engendré par thermolyse du diphénylacétate d'éthyle **4**, $R_1 = R_2 = \Phi$. C'est pourquoi il était nécessaire d'examiner la réactivité de cet ester vis-à-vis des P-ylures **2**.

Nous avons isolé effectivement, avec un rendement de l'ordre de 10 %, le méthylènepyranne **9** *b* lors de la réaction du diphénylacétate d'éthyle avec le P-ylure où $R = \Phi$.

1. Intermédiaire céténique. — Si l'on oppose, dans le xylène à reflux, le diphénylcétène **8** aux P-ylures **2**, on isole avec de faibles rendements (2 à 5 %) les benzhydrylidènepyrannes **9** *a* et **9** *b* dont les constantes physiques et paramètres RMN figurent dans le tableau II.

Au cours de ces réactions nous avons mis en évidence, dans le cas du P-ylure où $R = \Phi$, un produit jaune identique à celui mentionné en 1963 ([4]); son étude structurale est en cours.

2. Intermédiaire allénique. — En opposant dans le chlorure de méthylène, à température ambiante, en quantité équimoléculaire, le diphénylcétène **8** aux P-ylures **2**, on obtient directement les cétones alléniques **6**

sans pouvoir isoler les bétaïnes intermédiaires correspondant à l'addition du P-ylure sur le cétène ([3b]). Dans le tableau ci-dessous sont indiqués les bandes caractéristiques infrarouge et les paramètres RMN des cétones alléniques **6** *a* et **6** *b* isolées.

TABLEAU I

	Bandes caractéristiques infrarouges	cm⁻¹		Paramètres RMN CCl_4	$\delta.10^6$ ($\pm 0,5$)	
	CCl_4	ν (C=C=C)	ν (C=O)	δ (CH)	δ (CH) (aromat.)	δ (CH_3)
6 *a*.......	R = CH_3 ; $R_1 = R_2 = \Phi$	1930	1690	6,10 (s)	7,30	2,25 (s)
6 *b*.......	R = Φ ; $R_1 = R_2 = \Phi$	1930	1660	6,65 (s)	7,24	–

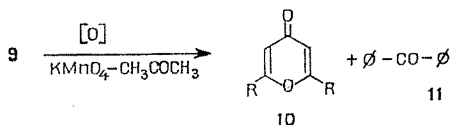
3. Réactivité des cétones alléniques. — Si l'on fait réagir les cétones alléniques **6** *a* et **6** *b* au reflux du xylène avec les P-ylures dont le substituant R est différent de celui de la cétone allénique de départ, on obtient avec de faibles rendements (3 %), dans les deux cas, le même benzhydrylidène-pyranne **9** *c* dont les substituants en 2 et 6 sont différents (tableau II).

TABLEAU II

	F (°C)	R	Paramètres RMN $CDCl_3$ $\delta.10^6$ ($\pm$ 0,05) δ ([3])	δ ([5])	δ (CH_3)	δ (CH) (aromat.)
9 *a*.....	126-127	R' = R'' = CH_3	5,75 (s)		1,84 (s)	7,16
9 *b*.....	194 ; 193-194 (*)	R' = R'' = Φ	6,64 (s)			7,25
9 *c*.....	135	R' = CH_3 ; R'' = Φ	6,48 (d)	5,78 (m)	1,98 (s)	7,15

(*) Litt. ([5]).

La structure des composés **9** a été déterminée par RMN et par oxydation permanganique. En effet, celle-ci conduit à la pyrone correspondante **10** preuve du squelette hétérocylique, et à la diphénylcétone **11**.



DISCUSSION DES RÉSULTATS. — Lors de la formation des méthylène-pyrannes **9**, si les rendements obtenus à partir du diphénylcétène sont inférieurs à ceux obtenus avec le diphénylacétate d'éthyle c'est qu'avec ce dernier, la formation du cétène intermédiaire est progressive. Celui-ci se trouve donc toujours en présence d'un grand excès de P-ylure.

Dans le cas du diphénylcétène employé comme matière première il y a compétition entre sa réactivité avec lui-même (dimérisation ou polymérisation) et sa réactivité vis-à-vis des P-ylures.

Quant à la décomposition thermique du diphénylacétate d'éthyle en présence des P-ylures, effectuée à 210-215°C, elle montre une moins grande mobilité du proton situé en α du groupement ester que celle constatée avec les autres esters activés comprenant un ou plusieurs groupements attracteurs ([1c]).

Une étude concernant l'influence des substituants R_1 et R_2 des esters activés **4** sur la vitesse de la réaction et les rendements obtenus fera l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 21 février 1972.

(1) (*a*) H. STRZELECKA, M. SIMALTY-SIEMIATYCKI et CH. PRÉVOST, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 696; (*b*) H. STRZELECKA, *Ibid.*, 255, 1962, p. 731; (*c*) H. STRZELECKA et M. SIMALTY-SIEMIATYCKI, *Ibid.*, 257, 1963, p. 926; (*d*) H. STRZELECKA, *Ann. Chim.*, 14, n° 1, 1966, p. 201; (*e*) H. STRZELECKA et M. SIMALTY-SIEMIATYCKI, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3989; M. SIMALTY, H. STRZELECKA et M. DUPRÉ, *Ibid.*, 265, série C, 1967, p. 1280 et 266, série C, 1968, p. 1306; M. L. FILLEUX-BLANCHARD, M. SIMALTY, M. DUPRÉ et H. STRZELECKA, *Ibid.*, 268, série C, 1969, p. 1611; H. STRZELECKA, M. DUPRÉ et M. SIMALTY, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 617.

(2) (*a*) E. ZIEGLER et H. JUNEK, *Monatsh. Chem.*, 87, 1956, p. 212; (*b*) D. S. CAMPBELL et O. W. LAWRIE, *Chem. Comm.*, 1971, p. 355.

(3) (*a*) H. STAUDINGER et J. MEYER, *Helv. Chim. Acta*, 2, 1919, p. 619; (*b*) G. WITTIG et A. HAAG, *Chem. Ber.*, 96, 1963, p. 1535.

(4) H. STRZELECKA, M. SIMALTY-SIEMIATYCKY et CH. PRÉVOST (communication orale), *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 8.

(5) A. SCHONBERG, M. ELKASCHEF, M. MOSSEIR et M. SIDKY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 6312.

(6) G. BUONO, G. PEIFFER et A. GUILLEMONAT, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 937.

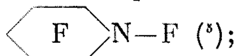
C. N. R. S.,
Groupe de Recherche n° 12,
2-8, rue Henri-Dunant,
94-Thiais, Val-de-Marne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle préparation des difluorophosphorannes à l'aide de* M_0F_6. Note (*) de MM. **François Mathey** et **Jean Bensoam**, présentée par M. Henri Normant.

M_0F_6 réagit avec les phosphines trisubstituées pour donner les difluorophosphorannes R_3PF_2. Les chlorophosphines R_nPCl_{3-n} réagissent de la même façon pour fournir R_nPF_{5-n}. On fournit les données RMN et infrarouges des composés nouveaux ainsi obtenus.

De nombreuses méthodes de préparation des fluorophosphorannes ont été publiées dans la littérature. Une revue très complète sur cette question a été publiée par R. Schmutzler [1]. Dans le cas plus précis des difluorophosphorannes, un certain nombre de méthodes classiques deviennent inopérantes. En définitive, on peut retenir les préparations suivantes :

a. Attaque des phosphines tertiaires par SF_4 [2], N_2F_4 [3], CF_2N_2 [4],



N—F [5];

b. Attaque des oxydes de phosphines tertiaires par SF_4 [2];

c. Attaque des sulfures de phosphines tertiaires par SbF_3 [6].

Seule la dernière méthode est d'un emploi raisonnablement commode dans un laboratoire normalement équipé.

Il nous est donc apparu souhaitable de mettre au point une nouvelle méthode de préparation des difluorophosphorannes, simple d'emploi et généralisable au besoin pour les tri- et tétrafluorophoranncs.

Nous avons précédemment publié une étude sur la fluoration des groupements carbonyle par l'hexafluorure de molybdène [7]. Ce réactif s'est révélé très pratique d'emploi, en raison notamment de sa bonne solubilité dans les solvants organiques. Or, il a été précédemment montré que PF_3 [8] et PCl_3 [[8], [9]] étaient transformés en PF_5 par M_0F_6. On pouvait en déduire que M_0F_6 était un agent potentiel de conversion des halogénophosphines R_nPX_{3-n} ($n = 0, 1, 2, 3$; X = Cl, Br) en fluorophosphorannes R_nPF_{5-n}.

Il est à remarquer que dans les mêmes conditions WF_6 ne réagit pas sur PCl_3 même à 150°C [9].

Nous avons donc fait réagir M_0F_6 sur les phosphines tertiaires en solution dans CH_2Cl_2. Dès — 60°C il y a apparition d'une forte coloration rouge; il suffit de laisser revenir le mélange à température ordinaire et de distiller pour obtenir les difluorophosphorannes correspondants avec un rendement de l'ordre de 50 % en général. Le tableau I résume les essais

TABLEAU I

Produit de départ	Produit obtenu	Point d'ébullition (°C)	Rdt (%)
Bu_3P	Bu_3PF_2	$É_{0,05}$ 61	43,8
Φ P Et_2	Φ P (F_2) Et_2	$É_{0,05}$ 50	42
Φ P iso-Pr_2	Φ P (F_2) iso-Pr_2	$É_{0,05}$ 53	48
Φ_2 P Cl	Φ_2 P F_3	$É_{0,05}$ 80	41,5
Φ_2 P Et	Φ_2 P (F_2) Et	$É_{0,05}$ 82-83	32
Φ_2 P iso-Pr	Φ_2 P (F_2) iso-Pr	$É_{0,05}$ 89-90	30
Φ P iso-Bu_2	Φ P (F_2) iso-Bu_2	$É_{0,05}$ 60-61	40

TABLEAU II

Phosphoranne	Formule	Analyses élémentaires C	H	F	P	RMN $\delta\,^{19}F$ (p. p. m./CF_3COOH) (*)	RMN J_{P-F} (Hz)	IR ν_{P-F} (cm^{-1})
Φ P (F_2) Et	$C_{10}H_{15}F_2P$	th. : 58,82	7,35	18,62	15,19	—33,7	602	640
		tr. : 58,91	7,34	18,56	15,23			
Φ P (F_2) iso-Pr_2	$C_{12}H_{19}F_2P$	th. : 62,07	8,18	16,38	13,36	—20,4	677	640
		tr. : 61,85	8,23	16,38	13,23			
Φ P (F_2) iso-Bu_2	$C_{14}H_{23}F_2P$	th. : 64,61	8,84	14,61	11,92	—36,3	648	645
		tr. : 65,04	8,95	13,43	12,12			
Φ_2 P (F_2) Et	$C_{14}H_{15}F_2P$	th. : 66,66	5,95	15,08	12,30	—34,7	636	655
		tr. : 66,43	6,00	14,97	12,17			
Φ_2 P (F_2) iso-Pr	$C_{15}H_{17}F_2P$	th. : 67,66	6,39	14,28	11,65	—29,3	643	660
		tr. : 67,24	5,91	12,96	12,09			

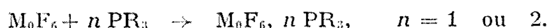
Les fluorophosphorannes déjà décrits ont fourni des résultats analytiques corrects.

(*) $\delta\,^{19}F$ est compté positivement vers les champs forts.

entrepris. Le tableau II fournit les données analytiques des fluorophosphorannes qui n'ont pas, à notre connaissance, été décrits jusqu'à présent dans la littérature.

On peut admettre que la réaction procède en deux étapes :

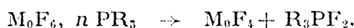
1° Formation d'un complexe :



$$M_0F_6 + n\,PR_3 \rightarrow M_0F_6,\ n\,PR_3, \qquad n = 1 \quad \text{ou} \quad 2.$$

Signalons à ce propos, la description du complexe WF_6, $P(CH_3)_3$ [10] relativement stable.

2° Oxydoréduction interne du complexe :



$$M_0F_6,\ n\,PR_3 \rightarrow M_0F_4 + R_3PF_2.$$

Si l'on est en présence d'un excès de phosphine, M_0F_4 peut être complexé.

Ainsi, en présence d'un excès de triphényl phosphine, nous avons obtenu un solide jaune, insoluble dans le chlorure de méthylène, dont le spectre infrarouge était identique à celui de $P\,\Phi_3$ et dont l'analyse correspondait à peu près à celle du complexe M_0F_4, $2\,P\Phi_3$, déjà obtenu par réaction de $P\,\Phi_3$ sur $M_0F_4\,(CO)_2$ [11]. Il n'est pas impossible que l'oxydoréduction interne se produise au cours de la distillation.

Si on remplace M_0F_6 par WF_6, on obtient de la même façon une coloration rouge, mais il n'est pas possible d'isoler le fluorophosphoranne en quantité notable, et ceci correspond bien au pouvoir oxydant plus faible de WF_6.

Notons pour terminer que M_0F_6 réagit normalement avec $\Phi_2{-}PCH{=}CH_2$, mais que nous n'avons pu obtenir le difluorophosphoranne correspondant, par suite d'une décomposition en cours de distillation.

Avec $[(CH_3)_2N]_3P$, la réaction produit un précipité abondant et là encore il n'est pas possible d'isoler un quelconque fluorophosphoranne.

Partie expérimentale.

Exemple : Synthèse de Bu_3PF_2.

Dans un ballon de 500 ml, pourvu d'un agitateur, d'une entrée de gaz (argon) d'un réfrigérant et d'une ampoule de coulée, on introduit 200 ml de CH_2Cl_2 fraîchement distillé sur P_2O_5 et 45 g de Bu_3P. On refroidit le mélange à — 60°C. On coule goutte à goutte dans cette solution, 17 ml de M_0F_6. La solution devient rapidement rouge, on laisse agiter à cette température 1 h, puis on laisse revenir à température ambiante. La solution est transférée sous argon et par petites portions dans un ballon de distillation de 100 ml, en même temps on distille le solvant (É 40°C) à pression normale. Le résidu distille, très lentement sous vide $É_{0,2}$ 65°. La température du bain de chauffage est de 170 à 200°C. Une deuxième distillation fournit 21 g de produit $É_{0,05}$ 61°C, Rdt 43,7 %.

Analyse : $C_{12}H_7F_2P$, théorie %, C 60,00; H 11,25; F 15,83; P 12,92; trouvé %, C 59,88; H 11,46; F 15,93; P 12,72.

Mme J. Dhers et Mlle J. Lecomte nous ont aidés dans la réalisation et l'interprétation des spectres infrarouges et RMN de ^{1}H et ^{19}F. Ce travail a été réalisé avec la collaboration technique de M. G. Vignal.

(*) Séance du 28 février 1972.

(1) R. Schmutzler, *Halogen chem.*, 2, 1967, p. 31-113.
(2) W. C. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 6176.
(3) W. C. Firth Jr, S. Frank, M. Garber et V. P. Wystrach, *Inorg. Chem.*, 4, 1965, p. 765-766.
(4) R. A. Mitsch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 6297-6303.
(5) R. E. Banks, R. N. Haszeldine et R. Hatton, *Tetrahedron letters*, 41, 1967, p. 3993-3996.
(6) R. Schmutzler, *Inorg. Chem.*, 3, 1964, p. 421.
(7) F. Mathey et J. Bensoam, *Tetrahedron*, 27, 1971, p. 3965-3969.
(8) T. A. O'Donnel et D. F. Stewart, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24, 1962, p. 309.
(9) T. A. O'Donnel et D. F. Stewart, *Inorg. Chem.*, 5, 1966, p. 1434.
(10) F. N. Tebbe et E. L. Mutterties, *Inorg. Chem.*, 7, 1968, p. 172.
(11) T. A. O'Donnel et K. A. Phillips, *Inorg. Chem.*, 9, 1970, p. 2611.

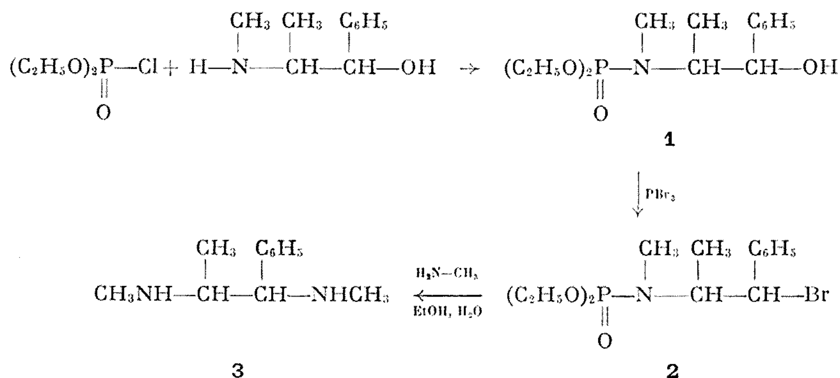
Institut National
de Recherches chimiques appliquées,
91-Vert-le-Petit,
Essonne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation des diamino-1.2 alcanes à partir des phosphoramides correspondants.* Note (*) de MM. **Philippe Savignac, Michel Dreux** et **Jacques Chenault**, présentée par M. Henri Normant.

L'emploi de phosphoramide β-hydroxylé a permis la préparation de diamino-1.2 alcanes : *a.* en utilisant le PBr_3 pour former l'intermédiaire β-bromé; *b.* en traitant cet intermédiaire par une amine primaire en solution hydroalcoolique.

Récemment nous avons décrit la préparation des diaminoéthanes et diaminopropanes par réaction d'une amine β ou γ bromée sur un dialkylchlorophosphate ([1]). Le traitement ultérieur du produit obtenu par une amine primaire ou secondaire conduit à un phosphoramide β ou γ aminé dont l'hydrolyse acide fournit la diamine recherchée.

Cependant, l'obtention de l'amine β ou γ bromée de départ, par la méthode de Cortèse ([2]) n'est pas possible avec les aminoalcools secondaires. Nous avons donc recherché une méthode de synthèse applicable à cette classe d'aminoalcool. Le schéma suivant en décrit les étapes appliquées à l'éphédrine.



Condensée sur le diéthylchlorophosphate, l'éphédrine racémique donne quantitativement le phosphoramide β hydroxylé **1**. L'action de PBr_3 dans le benzène en présence de pyridine sur **1** conduit au dérivé β bromé **2** avec un bon rendement (71 %). Le composé **2** est traité par la méthylamine en solution hydroalcoolique pendant 24 h à 100°C. Nous isolons directement la diamine **3** (60 %) évitant ainsi l'étape de l'hydrolyse acide.

Cette même diamine a été obtenue par Hyden et coll. ([3]) avec 25 % de rendement en partant du phényl-1 propane dione-1.2. Nous avons vérifié la reproductibilité de notre méthode avec le phényl-1 amino-2 propanol-1, le phényl-1 N-méthylamino-2 éthanol-1 et les éphédrines (+) et (—). Le tableau rend compte des résultats.

	Rdt %
$H_2N\text{—}CH(CH_3)\text{—}CH(C_6H_5)\text{—}NHCH_3$	58
$CH_3NH\text{—}CH_2\text{—}CH(C_6H_5)\text{—}NHCH_3$	57
$CH_3NH\text{—}CH(CH_3)\text{—}CH(C_6H_5)\text{—}NHCH_3$ (+), (—)	62,61

Avec les éphédrines (+) et (—), nous suivons l'évolution stérique de chaque étape en RMN du proton en mesurant la constante de couplage des deux hydrogènes tertiaires.

$$(C_2H_5O)_2P(=O)\text{—}N(CH_3)\text{—}C(CH_3)(H_B)\text{—}C(C_6H_5)(H_A)\text{—}X$$

X	$J_{H_AH_B}$ (Hz)	δ_{H_A} (10^{-6})
OH	5,6	4,50
Br	10	4,95

Le spectre du produit final indique la présence de deux diastéréoisomères. La comparaison des valeurs des déplacements chimiques et du couplage des deux protons vicinaux avec celles des isomères connus que sont l'éphédrine et la ψ-éphédrine nous conduisent à attribuer le plus grand couplage à l'isomère thréo (8,7 Hz) et le plus faible à l'isomère érythro (4,5 Hz). On constate également que δ_H érythro > δ_H thréo. Les proportions des deux diastéréoisomères déterminées par RMN sont respectivement de 70 % pour l'érythro et de 30 % pour le thréo.

(*) Séance du 6 mars 1972.

(1) P. Savignac, M. Dreux, J. Chenault et G. Ple, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 1557.

(2) F. Cortèse, *Organic Syntheses*, Coll. vol. 2, p. 91, John Wiley and Sons, Inc., New-York, 1946.

(3) S. Hyden, S. Emmanuele, M. Wertein et G. Wiebert, *J. Org. chem.*, 10, 1967, p. 953.

Laboratoire de Synthèse organique,
Équipe de Recherche
associée au C. N. R. S.,
11, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris,* 5e
et
Chimie organique du Phosphore,
C. N. R. S.,
Centre Marcel Delépine,
45-*Orléans*-02, *Loiret.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction de l'iodure de n-hexyle sur le calcium dans le tétrahydrofuranne.* Note (*) de MM. **Maurice Chastrette** et **Robert Gauthier**, présentée par M. Henri Normant.

L'action de l'iodure de *n*-hexyle sur le calcium dans le THF conduit principalement à l'hydrocarbure de duplication R—R (réaction de Würtz) et ne donne que peu d'organocalcique RCaI. La réaction a été suivie pendant toute sa durée pour obtenir des renseignements sur la formation des produits R—R et RCaI. L'existence de processus radicalaires lors de la synthèse a été démontrée.

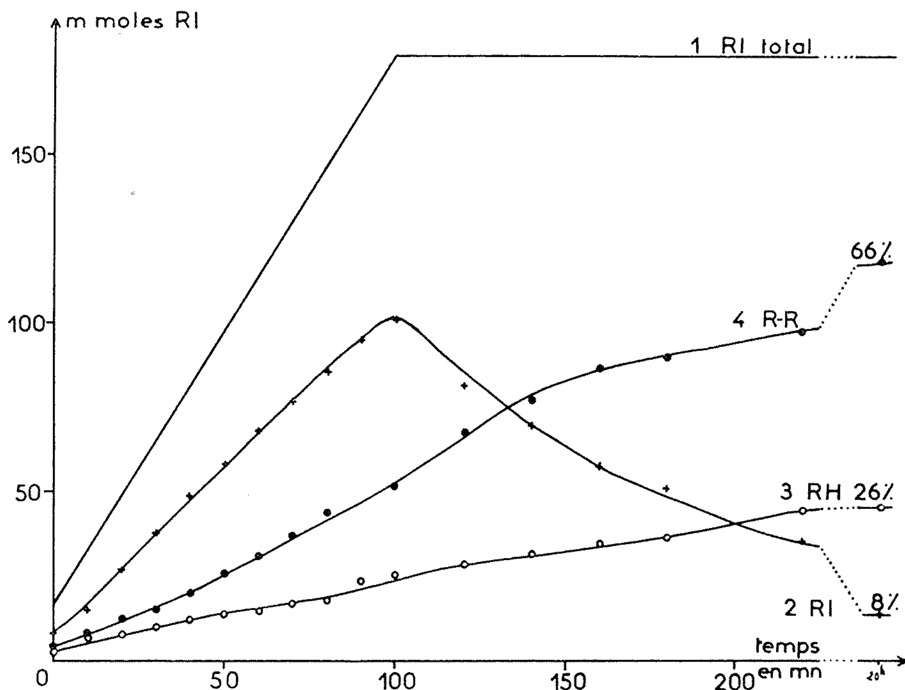
Les rares travaux relatifs aux composés organométalliques dérivés du calcium montrent que leur synthèse est difficile et que leurs réactions avec diverses fonctions se font avec de faibles rendements. Gilman et Schulze [1] ont préparé des iodures d'alcoyle et de phényl-calcium dans l'éther et ont observé la formation d'une grande quantité d'hydrocarbure par réaction de Würtz. Glacet [2] a fait réagir toute une série d'iodures primaires sur des copeaux de calcium, mais les réactions ultérieures avec diverses fonctions ne donnent que 16 à 46 % des produits attendus. Enfin, les travaux de Bryce-Smith et Skinner [3] ont montré que seuls l'iodure et le bromure de méthyle, ainsi que l'iodobenzène, donnent de bons rendements en produits de condensation (80 à 90 %).

La composition de l'organocalcique n'a pu être précisée par ces divers auteurs qui admettent l'existence de mélanges de CaI_2, CaR_2 et RCaI solvatés par l'éther. Masthoff et Vieroth [4] ont proposé une composition du type n-RCaI, m-CaI_2; le rendement en « organocalcique », dans la phase liquide, n'est jamais supérieur à 7 %.

Ces résultats montrent la faible solubilité de ces composés dans les solvants éthérés et il semble qu'on doive attribuer les rendements très médiocres de synthèse et de réaction au fait que le milieu est hétérogène, comme aussi à l'existence de réactions secondaires. Nous avons entrepris l'étude de la synthèse proprement dite dont nous présentons ici les premiers résultats. La forte proportion de duplication suggère l'existence, lors de la synthèse, de processus radicalaires que nous avons tenté de mettre en évidence.

Résultats. — Nous avons fait réagir l'iodure de *n*-hexyle sur des copeaux de calcium activé par du mercure, dans le THF et à basse température (— 30°C) pour éviter l'attaque du solvant par l'organométallique. Une fois la réaction amorcée, la solution d'iodure est additionnée régulièrement, et des prélèvements sont faits à intervalles de temps réguliers.

Après hydrolyse et traitement, ils sont étudiés par chromatographie en phase vapeur pour déterminer les quantités d'iodure RI restant, d'hydrocarbure RH provenant de l'hydrolyse de RCaI et d'hydrocarbure R—R résultant de la réaction de Würtz ($R = n\text{-}C_6H_{13}$).



Évolution des quantités RI, RH et R—R au cours de la réaction



$$RI + Ca \xrightarrow{\text{THF};\ -30°C} RCaI \qquad (R = n\text{—}C_6H_{13})$$

La figure montre l'évolution de ces quantités au cours de la réaction :

— la courbe 1, courbe théorique, représente la quantité totale d'iodure RI introduite dans le milieu à un instant donné; à la fin de l'addition, cette courbe atteint un palier horizontal;

— la courbe 2 représente la quantité d'iodure RI effectivement présente au moment de chaque prélèvement;

— les courbes 3 et 4 donnent les quantités d'iodure RI consommées pour donner respectivement RH (par l'intermédiaire de RCaI) et R—R (par réaction de Würtz).

La courbe 2 montre que l'iodure est consommé moins vite qu'il n'est additionné dans le milieu. Les courbes 3 et 4 sont régulièrement croissantes et atteignent un palier au bout de 18 à 20 h de réaction environ.

Discussion. — Les courbes obtenues sont suffisamment régulières pour que l'on puisse affirmer que notre méthode de dosage est correcte et que les prélèvements effectués sont bien représentatifs de la composition globale du mélange, malgré sa forte hétérogénéité.

Il faut noter le très fort taux de duplication observé dans le cas de cette réaction : les 2/3 de l'iodure d'alcoyle mis en jeu conduisent à l'hydrocarbure R—R. Ceci explique en partie les faibles rendements observés dans la synthèse de RCaI. Précisons que ce taux de duplication est élevé en raison de la nature de l'halogénure et du groupement R utilisés ici; en effet, les iodures donnent plus facilement une coupure homolytique et on observe déjà, dans la préparation de $C_8H_{17}MgI$ dans l'éther, 25 % de duplication ([5]). D'autre part, la réaction de Würtz est moins importante lors de la synthèse d'organocalciques avec des termes alcoyles inférieurs. On observe ainsi 30 % de duplication avec R = *n*-Bu ([1]) et 21 % avec R = *n*-C_5H_{11} ([3]).

Si l'on considère les courbes 3 et 4, on constate que les réactions de synthèse et de duplication évoluent de façon analogue, c'est-à-dire que le produit de duplication, présent dès le début de la réaction, se forme concurremment à l'organocalcique.

Par ailleurs, l'analyse chromatographique des prélèvements effectués montre l'apparition de nombreux pics dont la surface augmente avec la durée de réaction; ces produits résultent probablement d'une attaque du THF par l'organométallique, réaction qui elle aussi affecte le rendement des réactions de RCaI.

En ce qui concerne le mécanisme de la synthèse de RCaI, nous pensons qu'il est principalement radicalaire. Nous avons pu en effet constater la formation de méthylcyclopentane quand on utilise l'iodo-6 hexène-1; or si le mécanisme est radicalaire, on passe par le radical $CH_2{=}CH{-}(CH_2)_4^{\cdot}$ dont la cyclisation a été bien étudiée ([6]) et qui conduit au cycle d'ordre 5.

Pour confirmer ce résultat, nous avons essayé de déceler la présence de radicaux méthyle lors de la synthèse de CH_3CaI. Si on réalise cette synthèse en présence de styrène, la polymérisation de ce dernier est induite par la réaction $CH_3I + Ca$, ce qui indique la présence dans le milieu de radicaux qui initient la polymérisation. Les radicaux méthyle ont également pu être piégés par le nitroso-*t*-butane; le spectre de RPE du nouveau radical obtenu $CH_3{-}\underset{\underset{O^{\cdot}}{|}}{N}{-}t\text{-Bu}$ est identique à celui déjà décrit ([7]) : trois



groupes de quatre raies ($a_N = 16{,}2$; $a_H = 11{,}9$).

Ce mécanisme radicalaire, déjà observé dans le cas de certains magnésiens ([8]), permet d'expliquer le taux élevé de duplication sans qu'on puisse toutefois affirmer que ce soit la seule voie de formation de R—R.

Nous poursuivons cette étude en vue de déterminer l'influence de divers facteurs susceptibles d'augmenter le rendement en RCaI au détriment de R—R.

(*) Séance du 6 mars 1972.

(1) H. GILMAN et F. SCHULZE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 48, 1926, p. 2463; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 41, 1926, p. 1333.
(2) C. GLACET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 5, 1938, p. 895.
(3) D. BRYCE-SMITH et A. C. SKINNER, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 577.
(4) R. MASTHOFF et C. VIEROTH, *J. Prakt. Chem.*, 38, 1968, p. 182.
(5) J. W. OLDHAM et A. R. UBBELOHDE, *J. Chem. Soc.*, 1938, p. 201.
(6) (*a*) S. ARAI, S. SATO et S. SHIDA, *J. Chem. Phys.*, 33, 1960, p. 1277; (*b*) M. JULIA, J. M. SURZUR et coll., *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1106 et travaux suivants.
(7) G. CHAPELET-LETOURNEUX, H. LEMAIRE et A. RASSAT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3283.
(8) D. BRYCE-SMITH et G. F. COX, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 1050.

Laboratoire
de Chimie organique physique,
Département de Chimie organique,
Université
Claude Bernard, Lyon I,
43, *boulevard du Onze-Novembre*-1918,
69-*Villeurbanne, Rhône.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de l'adsorption du bromure de hexadécyltriméthylammonium marqué au* ^{14}C *à la surface de ses solutions et à la surface de la silice démouillée par celles-ci.* Note (*) de M. J. E. Proust et Mme Lisbeth Ter-Minassian-Saraga, présentée par M. Georges Champetier.

La présence de bromure d'ammonium à la concentration 0,1 molaire à un effet négligeable sur l'interface liquide-vapeur, mais contribue, en favorisant la formation de dimères en solutions, à la modification des isothermes d'adsorption aux deux interfaces. L'élévation de la température entre 23 et 42°C ne modifie pas ces isothermes.

Ce travail est le dernier d'une série d'études entreprises sur l'adsorption de divers sels d'ammonium quaternaire, agents de surface cationiques, à la surface de la silice, et sur la relation entre ce phénomène et le processus de démouillage qui l'accompagne [(1), (2)].

Notre but, dans ce dernier travail, a été, d'une part, de montrer le lien qui existe entre la couche adsorbée sur une lame de silice démouillée et la couche adsorbée à la surface des solutions, en liaison avec la formation de dimères dans la solution (3); et, d'autre part, de comparer ces résultats avec ceux obtenus pour les deux autres systèmes étudiés précédemment : bromure de dodécyltriméthylammonium-silice (1) et bromure d'hexadécylpyridium-silice (2).

Nous avons établi, en fonction de la concentration en solution de l'agent de surface, les courbes de variation des densités superficielles δ^{LV} et δ^{SV} aux interfaces liquide-vapeur et solide-vapeur en absence de sel inorganique et en présence de bromure de potassium à la concentration 0,1 molaire.

Les techniques de mesure de δ^{LV} et δ^{SV} sont les mêmes que celles qui ont été décrites pour l'étude des corps précédents. Elles utilisent l'activité β^- du ^{14}C.

Une étude parallèle du comportement de l'agent de surface en solution aqueuse (3) nous avait permis de déterminer, en l'absence de sels inorganiques, une constante de dimérisation $K_d = 2{,}5.10^4$ et de montrer qu'en présence de sel KBr 0,1 M, l'hexadécyltriméthylammonium n'existait pratiquement plus qu'à l'état dimérisé aux concentrations supérieures à 10^{-6} M.

Les figures 1 et 2 reproduisent les résultats que nous avons obtenus, respectivement en absence de sel et en présence de KBr 0,1 M.

En absence de KBr, l'isotherme d'adsorption à l'interface liquide-vapeur présente deux courts paliers, ces paliers sont accentués sur l'isotherme d'adsorption à l'interface solide-vapeur.

En présence de KBr, il n'y a plus de palier sur les isothermes d'adsorption, aussi bien à l'interface liquide-vapeur qu'à l'interface solide-vapeur.

La présence de paliers, bien qu'ils soient plus nettement marqués pour le savon étudié présentement, avait été déjà remarquée à l'interface

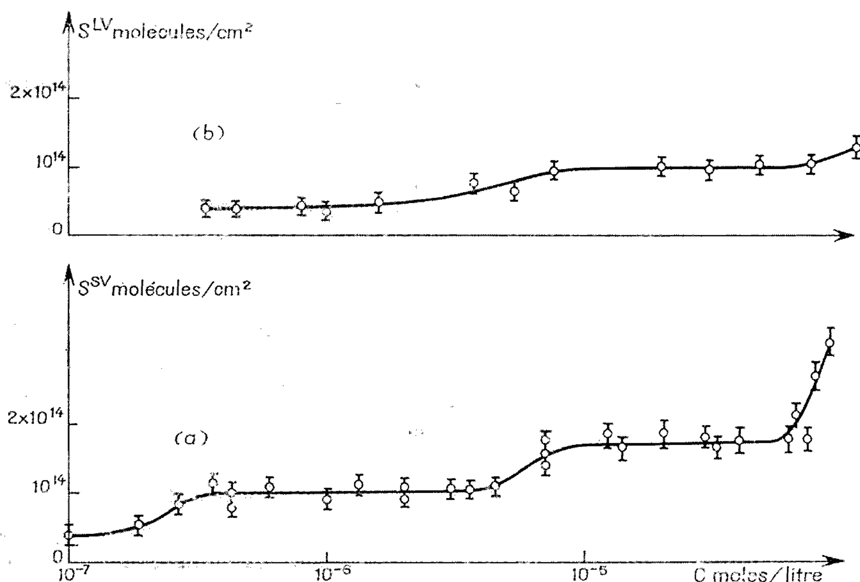


Fig. 1

(*a*) L'isotherme d'adsorption du $C_{16}Br$ sur la silice à l'interface solide-vapeur en l'absence de sel.

b) Isotherme d'adsorption du $C_{16}Br$ à l'interface liquide-vapeur.

solide-vapeur pour les bromures d'hexadécylpyridinium et de dodécyltriméthylammonium; pour ce dernier corps, l'étude en présence d'HCl a montré que pour HCl 10^{-2} M, les paliers n'existaient plus [4].

Le premier palier correspond à une aire moléculaire sur la silice de 110 Å² légèrement inférieure à l'aire maximale de l'hexadécyltriméthylammonium (125 à 130 Å²) et correspondrait à des chaînes paraffiniques orientées parallèlement à la surface de la silice avec un léger chevauchement possible. Le deuxième palier correspond à une aire moléculaire sur la silice de 60 Å², voisine des aires moléculaires au deuxième palier déterminées pour les deux savons déjà mentionnés; dans ce domaine, les chaînes paraffiniques seraient orientées perpendiculairement à la surface de la silice.

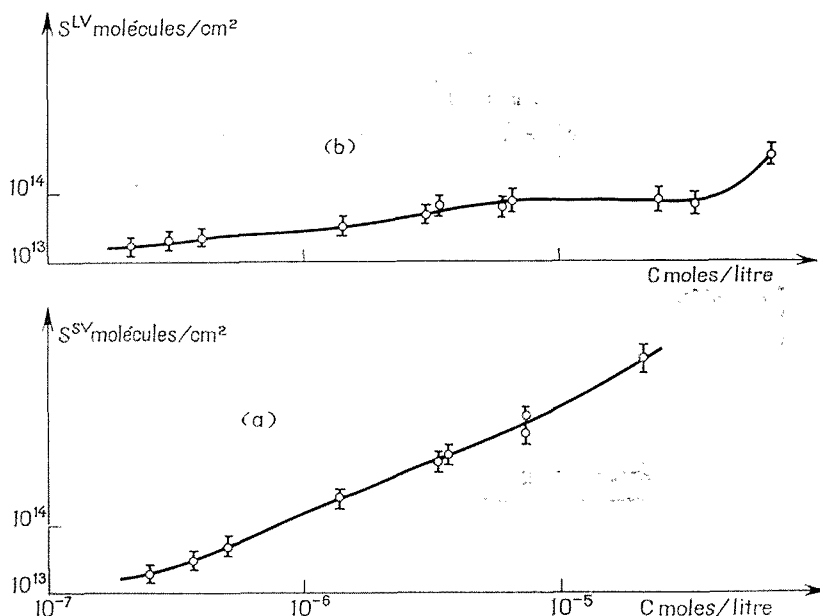


Fig. 2

(*a*) Isotherme d'adsorption du $C_{16}Br$ sur la silice à l'interface solide-vapeur en présence de KBr 0,1 M.

(*b*) Isotherme d'adsorption du $C_{16}Br$ à l'interface liquide-vapeur.

La confrontation des résultats obtenus pour l'adsorption avec ceux obtenus pour l'étude de l'association en solution, conduit à penser que, pour le premier palier des isothermes, la couche adsorbée serait formée à partir de monomères en solution, alors que pour le deuxième palier la couche serait formée à partir de dimères.

En présence de KBr, l'absence des paliers sur les isothermes d'adsorption indique qu'il n'y aurait pas de formation de couches monomoléculaires mais de couches plurimoléculaires.

Enfin, de la même façon que pour l'hexadécylpyridinium, la variation de la température (entre 23 et 42°C) ne modifie pas l'adsorption à l'interface solide-vapeur. La chaleur correspondante est donc négligeable.

(*) Séance du 28 février 1972.

(¹) L. Ter-Minassian-Saraga, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2051.
(²) L. Ter-Minassian-Saraga, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1304.
(³) J. E. Proust et L. Ter-Minassian-Saraga, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1354.
(⁴) L. Ter-Minassian-Saraga, *Advances in Chemistry*, 43, 1964, p. 232.

Laboratoire de Physicochimie des Surfaces et des Membranes, Faculté de Médecine,
45, rue des Saints-Pères,
75-Paris, 6e.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Le système binaire eau-oxyde de triméthylène.* Note (*) de M. **Jean-Claude Rosso** et Mme **Luce Carbonnel**, présentée par M. Georges Champetier.

Le diagramme des équilibres liquide-solide du système : eau-oxyde de triméthylène établi dans son ensemble confirme l'existence des deux clathrates déjà signalés. Il conduit à modifier le degré d'hydratation de l'espèce qui se décompose péritectiquement à — 20,8°C et donne un eutectique à — 101°C avec l'éther anhydre : la formule C_3H_6O, 6,5 H_2O est proposée. L'heptadécahydrate dont la décomposition péritectique se situe à —9,2 °C participe à une eutexie métastable avec l'oxyde de triméthylène à — 108°C.

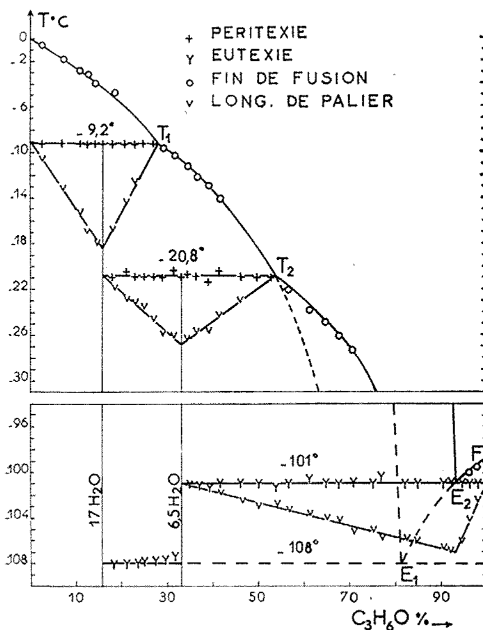
Ayant entrepris l'étude des systèmes eau-éthers cycliques dans le but de préciser la formule et le domaine d'existence des phases clathrates susceptibles de se révéler, nous avons jusqu'à présent examiné le comportement en solution aqueuse des deux dioxannes D_1 ([1]) et D_2 ([2]), du tétrahydrofuranne THF ([3]), du dioxolanne D′ ([4]) et du dihydrofuranne DHF ([5]).

Le diagramme eau-dioxolanne a permis d'identifier un nouveau clathrate de type I et la calorimétrie des invariants a fixé sa formule : D′.7,3 H_2O. Nous avons souligné lors de sa publication ([4]) que les clathrates de ce type (6 X.2 Y.46 H_2O) peuvent correspondre à des formules comprises entre 6 X.46 H_2O et 8 X.46 H_2O; la première lorsque le diamètre de l'espèce « locataire » autorise seulement l'occupation des sites tétrakaïdécaédriques, la seconde lorsque la sphère d'encombrement se prête en outre à l'investissement partiel ou total des cavités dodécaédriques moins vastes [([6]), ([7])]. Rapportées à une molécule, les formules sont donc comprises entre X.7,67 H_2O et X.5,75 H_2O, le nombre de molécules d'eau associées décroissant avec la sphère d'encombrement du locataire « X ».

L'oxyde de triméthylène C_3H_6O (TMO) était jusqu'alors le seul éther cyclique auquel on reconnaissait la faculté de donner un clathrate de type I [([8]), ([9])]. R. E. Hawkins et D. W. Davidson, se basant sur des mesures de relaxation diélectrique l'avaient formulé TMO.7,67 H_2O ([9]). En comparant les diamètres de Van der Waals attribués au dioxolanne (5,6 Å) et à l'oxyde de triméthylène (5,5 Å) il nous a semblé que ce degré d'hydratation méritait d'être vérifié. L'établissement du diagramme de phases a donc été abordé en conduisant l'exploration méthodique du système par analyse thermique directe et différentielle pratiquée à l'échauffement selon les techniques mises au point par A. P. Rollet et son école [([10]), ([11])]. L'exploitation calorimétrique des courbes enregistrées a permis la démonstration graphique des formules des deux clathrates TMO.17 H_2O et TMO.6,5 H_2O. La figure illustre les résultats que nous exposons dans la présente Note. Les compositions pondérales sont portées en abscisses et les températures exprimées en degrés Celsius en

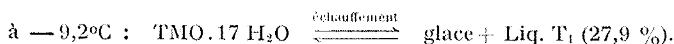
ordonnées. Pour permettre une lecture plus aisée du diagramme, l'échelle a été interrompue entre — 30 et — 95°C, dans un intervalle qui ne comprend aucun phénomène d'invariance.

L'oxyde de triméthylène mis en œuvre est un produit « K and K » de pureté supérieure à 99 %. Il fond à — 99°C et cristallise spontanément, ainsi que ses solutions aqueuses, par trempe dans l'azote liquide.



Lorsque les mélanges étudiés ont subi un traitement thermique convenable les trois invariants stables se traduisent sur les courbes par des paliers nets et des pics endothermiques aisément mesurables. Les graphiques des effets thermiques : « triangles de Tammann » ont pu être tracés avec précision et ont permis de déterminer sans ambiguïté les formules des espèces chimiques qui participent aux équilibres invariants. Ces constructions graphiques sont portées sur la figure, directement sous les horizontales d'invariance.

Péritexie a — 9,2°C. — Cet accident thermique est relevé sur les courbes de mélanges dont la composition est comprise entre 0 et 27 %. Le diagramme triangulaire s'annule aux abscisses 0 et 27,9 et dirige son sommet vers 15,94; on en déduit la formule de la phase qui se décompose à cette température en donnant naissance à de la glace et au liquide T_1,



$$\text{à } -9{,}2^{\circ}\text{C} : \quad \text{TMO}.17\,H_2O \xrightleftharpoons{\text{échauffement}} \text{glace} + \text{Liq. } T_1\ (27{,}9\ \%).$$

PÉRITEXIE A — 20,8°C. — Nous avons multiplié les expériences dans le domaine de concentration compris entre 15 et 55 %. Au premier échauffement un palier apparaît à — 108°C, mais un recuit de 1 h à — 35°C, suivi d'une nouvelle trempe dans l'azote liquide, efface sa manifestation ultérieure. Au deuxième chauffage, entre 15 et 33 %, le seul accident thermique permanent est repéré à — 20,8°C; par contre, entre 33 et 50 % celui-ci est toujours précédé d'un palier à — 101°C. Le triangle de Tammann relatif à l'invariant — 20,8 montre qu'il s'agit d'une péritexie dont les effets s'annulent à 16 et 53,8 % et culminent à 33,16 %. On en déduit qu'à cette température, un hydrate de formule TMO.6,5 H_2O se décompose péritectiquement en libérant l'heptadécahydrate et un liquide T_2 riche en oxyde de triméthylène,


à — 20,8°C : TMO.6,5 H_2O $\underset{}{\overset{\text{échauffement}}{\rightleftharpoons}}$ TMO.17 H_2O + Liq. T_2 (53,8 %).

EUTEXIE STABLE A — 101°C. — Dans la zone de composition s'étendant de 35 à 100 %, tous les mélanges ayant d'abord accusé un palier à — 108°C, montrent après un recuit de 30 mn que cet accident métastable a disparu pour faire place à un arrêt eutectique à — 101°C. L'exploitation calorimétrique de cet invariant confirme la formule du deuxième hydrate, indique l'abscisse du liquide eutectique E_2 et prouve que la troisième phase qui y participe est le TMO anhydre,


à — 101°C : TMO.6,5 H_2O + TMO $\overset{\text{échauffement}}{\rightleftharpoons}$ Liq. E_2 (93,10 %).

EUTEXIE MÉTASTABLE A — 108°C. — Le palier qui apparaît à — 108°C lors du premier échauffement sur les courbes de tous les mélanges dont les points figuratifs sont situés entre 16 et 100 %, traduit une eutexie métastable qui fait intervenir, lorsque l'hydrate riche en TMO n'a pas le temps de s'édifier, le clathrate à 17 H_2O dont la formation est plus aisée, et l'éther anhydre. On peut fixer approximativement la composition du liquide métastable E_1 en équilibre avec ces deux phases solides, au point de rencontre des branches de liquidus relatives à ces deux espèces,


à — 108°C : TMO.17 H_2O + TMO $\overset{\text{échauffement}}{\rightleftharpoons}$ Liq. E_1 (env. 81 %).

Le liquidus comprend quatre branches : OT_1, relative à la glace; T_1T_2, lieu des solutions en équilibre avec l'heptadécahydrate : T_2E_2 le long de laquelle les solutions saturées abandonnent les cristaux de l'hydrate non stœchiométrique et E_2F qui concerne les solutions saturées déposant de l'oxyde de triméthylène anhydre. Les prolongements métastables de T_1T_2 (T_2E_1) et de FE_2 (E_2E_1) se coupent en E_1 fixant la composition du liquide eutectique métastable à — 108°C.

La stœchiométrie assignée au second clathrate du TMO par la calorimétrie des invariants — 20,8 et — 101 est donc sensiblement différente de celle qui avait été proposée antérieurement. En effet, alors que la

formule TMO.7,67 H_2O correspond exactement à 6 X.46 H_2O, celle que nous proposons TMO.6,5 H_2O implique 7,08 X.46 H_2O. Les deux cavités dodécaédriques accepteraient donc une assez forte proportion de molécules « locataires »; l'occupation excédentaire serait de 54 %.

Comme nous l'avions déjà fait remarquer à propos du dioxolanne [4] il convient de souligner que, bien que non stœchiométrique, cet hydrate correspond à une composition bien définie.

Le tableau ci-dessous groupe les coordonnées des points remarquables du diagramme.

Nature de l'invariant	T (°C)	Composition TMO (%)	Réaction au refroidissement
Péritexie stable......	— 9,2	T_1 = 27,9	Glace + Liq. $T_1 \rightleftharpoons$ TMO.17 H_2O
	— 20,8	T_2 = 53,8	TMO.17 H_2O + Liq. $T_2 \rightleftharpoons$ TMO.6,5 H_2O
Eutexie stable.......	—101	E_2 = 93,1	Liq. $E_2 \rightleftharpoons$ TMO.6,5 H_2O + TMO
» métastable...	—108	E_1 = 81	Liq. $E_1 \rightleftharpoons$ TMO.17 H_2O + TMO

(*) Séance du 6 mars 1972.

(1) J. C. Rosso et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 136.
(2) J. C. Rosso et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 713.
(3) J. C. Rosso et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 15.
(4) J. C. Rosso et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1397.
(5) J. C. Rosso et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 553.
(6) G. A. Jeffrey et Mac Mullan, *Progress in inorganic chemistry*, 8, 1967, p. 43.
(7) G. A. Jeffrey, *Accounts of chem. res.*, 2, 1969, p. 344.
(8) D. F. Sargent et L. D. Calvert, *J. Phys. Chem.*, 70 (8), 1966.
(9) R. E. Hawkins et D. W. Davidson, *J. Phys Chem.*, 70 (6), 1966.
(10) A. P. Rollet, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1763.
(11) A. P. Rollet et G. Vuillard, *Comptes rendus*, 240, 1956, p. 383.

Laboratoire
de Chimie physique minérale
et macromoléculaire,
Centre Universitaire
de Marseille-Luminy,
70, route Léon-Lachamp,
13-Marseille, 9e,
Bouches-du-Rhône.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les moments électriques de divers acylfurannes.* Note (*) de M. **Daniel Marcel Bertin**, Mmes **Colette Chatain-Cathaud** et **Marie-Claude Fournié-Zaluski**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'analyse des moments électriques d'une quinzaine d'acylfurannes a permis d'en préciser la conformation préférentielle en solution benzénique (à 25°).

Afin de préciser leur conformation préférentielle nous avons déterminé les moments électriques des acylfurannes indiqués dans le tableau, où le chiffre précédant les symboles *c* et *t* désigne un formyle fixé au carbone *i* de l'hétérocycle.

Les groupes 2-FuCO et 3-FuCO ont une structure électronique hybride de résonance entre le schéma de valence classique (où l'interaction par effet mésomère entre le furyle et le carbonyle serait absente),

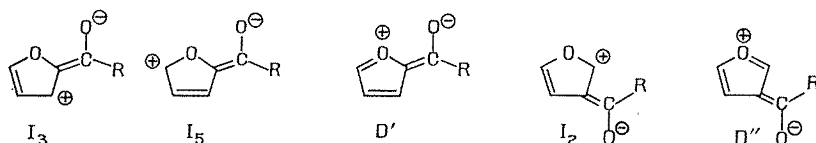


Fig. 1

deux schémas I_3 et I_5 ou un seul schéma I_2, et un schéma D (D′ ou D″) (*fig.* 1).

1. L'examen du diagramme moléculaire, construit par une méthode élaborée ([3]), du formyl-2 furanne montre que l'on peut négliger la contribution du schéma D′ et accepter que la participation des schémas I_2 et I_5 se traduit par un moment mésomère $\mathbf{m}_2$ voisin en grandeur et direction du moment mésomère du benzaldéhyde : M_π désignant un moment π calculé sur les diagrammes moléculaires, on a

$$\mathbf{M}_\pi(\text{2-FuCHO}) - \mathbf{M}_\pi(\text{FuH}) = 1{,}50\ \text{D}$$

à 36° de l'axe C(2) — CO; M_π(PhCHO) = 1,37 D incliné à 46° de l'axe Ph — CO. Ceci admis on calcule pour les moments des formes planes OO-*cis* et OO-*trans* du formyl-2 furanne **1** : M(2*c*) = 3,64 D, M(2*t*) = 3,00 D, en prenant μ(furanne) = 0,72 D ([1]), μ(PhCHO) = 2,99 D à 34° de l'axe Ph — C ([4]), et adoptant les dimensions indiquées pour les molécules de furanne ([5]) et de furfural ([6]). Le moment observé étant de 3,54 D en solution benzénique à 25° ([1]), la molécule existerait sous les deux formes, dans un rapport conformationnel *c*/*t* d'environ 5. Des travaux récents, utilisant la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN), indiquent que le furfural existe surtout sous la

TABLEAU

Formule	N°	X	R	Z_2	Z_3	Z_4	μ ([a])
2c, 2t	**1**	O	H	–	H	H	3,54 ([1])
	2	O	Ph	–	H	H	3,36
	3	O	Fu-2	–	H	H	3,64
	4	O	Th-2	–	H	H	3,42
3t	**5**	O	H	H	–	H	2,62 ([2])
	6	O	Fu-2	H	–	H	2,84
	7	O	Th-2	H	–	H	3,11
	8	O	Ph	H	–	H	2,87
	9	O	CHO	–	CHO	H	3,30
	10	O	CHO	–	H	CHO	2,47
	11	O	H	–	CHO	CHO	4,05
	12	O	Ph	–	CHO	H	4,30
	13	O	Fu-2	–	CHO	H	5,25
	14	O	Th-2	–	CHO	H	4,98
	15	O	H	–	COPh	H	4,87
	16	O	H	–	CO(Fu-2)	H	5,70
	17	O	H	–	CO(Th-2)	H	5,32

([a]) Exprimés en unité Debye, et pour $P_E + P_A = R_D$.

conformation OO-*cis* : on a trouvé pour le bromo-4 formyl-2 furanne en solution dans l'éther (à − 91°) un rapport *c*/*t* égal à 70/30 ([7]), d'où l'on peut déduire la valeur *c*/*t* = 85/15 dans le benzène à 25° [$\varepsilon(Et_2O) = 7,6$ ou 4,2 à − 91 et + 25°; ε(benzène) = 2,3 à 25°], et pour le formyl-2 furanne un rapport *c*/*t* de 90/10 dans le mélange ($PhCD_3$-Me_2O (3 : 1), ε ∼ 3,5 à 25°), à une température inférieure à 80 K ([8]). En phase solide le bromo-4 formyl-2 furanne possède la conformation OO-*cis* ([7]).

Pour le formyl-3 furanne **5**, admettant ([9]) **M**(3*c*) = **μ**(FuH) + **μ**(oxyde de mésityle), **M**(3*t*) = **μ**(FuH) + **μ**(acroléine), on obtient pour M(3*c*) et M(3*t*) des nombres (2,80 et 2,42 D) trop proches pour que, à partir du moment observé (2,62 D), on puisse en déduire une valeur significative du rapport conformationnel. Le spectre RMN indique nettement la conformation 3*t* comme étant largement prédominante. Le fait que (comme le suggèrent leurs moments) les diformyl-2.4 et diformyl-3.4 furannes, **10** et **11**, se présentent sous les conformations (2*c*.4*t*) et (3*c*.4*t*) appuie fortement le modèle 3*t* pour le formyl-3 furanne car, E désignant l'énergie d'une conformation, on doit avoir sensiblement :

$$E(2c.4t) - E(2c.4c) = E(3c.4t) - E(3c.4c) = E(3t) - E(3c).$$

[On peut *a priori* exclure la forme (3*t*.4*t*) et négliger les formes (2*t*.4*x*) devant les modèles (2*c*.4*x*) (*x* = *c* ou *t*).]

Le diformyl-2.3 furanne **9** a un moment (3,30 D) voisin de celui (3,38 D) calculé pour la forme (2*t*.3*t*) [M(2*c*.3*t*) = 0,70 D, M(2*c*.3*c*) = 5,16 D], qui serait stabilisée par une attraction électrostatique entre l'hydrogène du formyle situé en 3 et le carbonyle appartenant au formyle placé en 2; la conformation (2*c*.3*t*) serait rendue instable par la trop grande proximité des hydrogènes des deux formyles. Ce résultat, en accord avec celui indiqué par l'examen du spectre RMN du diformyl-2.3 furanne [10], montre l'importance des facteurs qui imposent au formyl-3 furanne la conformation 3*t*. Si les formes privilégiées des formyl-2 et formyl-3 furannes ont toutes les deux les doubles liaisons C(2)=C(3) et C=O en situation *s-trans*, ce qui constitue une disposition favorable, la forme 2*c* du formyl-2 furanne présente l'inconvénient, que n'a pas la forme 3*t* du formyl-3 furanne, de posséder deux oxygènes voisins.

2. L'énergie de conjugaison du furfural étant beaucoup plus grande que celle du benzaldéhyde [11,7 contre 7,9 kcal/mole [11]] et l'encombrement stérique moindre dans les formes planes 2*c* et 2*t* (surtout pour la seconde) du benzoyl-2 furanne **2** que dans la conformation *plane* de la benzophénone [qui possède en réalité une conformation de symétrie C_2, définie par une rotation des phényles de + et de − 40° [12]], on peut penser que 2-FuCOPh existe sous deux conformations asymétriques gauches caractérisées par un angle de rotation du phényle très supérieur à l'angle de rotation du 2-furyle. Les moments de ces formes (2*c*′ et 2*t*″) seraient donc voisins de ceux des formes planes correspondantes (2*c* et 2*t*) du formyl-2 furanne, et le rapport conformationnel tomberait à environ un.

Le moment observé pour le benzoyl-3 furanne **8** serait plus compatible avec un modèle 3*t*′, défini par des angles de rotation peu différents pour le phényle et le 3-furyle.

3. Les analogues hétérocycliques du benzoyl-2 furanne (**3** et **4**) posséderaient respectivement une conformation de type (OO-*cis*, OO-*trans*) et une conformation de type (OO-*trans*, SO-*cis*), qui seraient moins encombrées que les modèles (OO-*cis*, OO-*cis*) et (OO-*cis*, SO-*cis*); contrairement au formyl-2 furanne, le formyl-2 thiophène existe exclusivement sous la conformation SO-*cis* [[1], [7]].

Les meilleures structures, compatibles avec les moments, pour les analogues **6** et **7** du benzoyl-3 furanne seraient de types (XO-*trans*, OO-*cis*) et (XO-*trans*, SO-*cis*).

4. Les grands moments (4,30 et 4,84 D), comparés au dipôle (3,30 D) du diformyl-2.3 furanne **9**, des benzoyl-2 formyl-3 et formyl-2 benzoyl-3 furannes (**12** et **15**) peuvent se comprendre si l'on accepte pour le premier une conformation préférentielle de type (2*t*.3*t*) où, en raison d'une rotation du phényle bien moindre que dans le benzoyl-2 furanne (2*c*′),

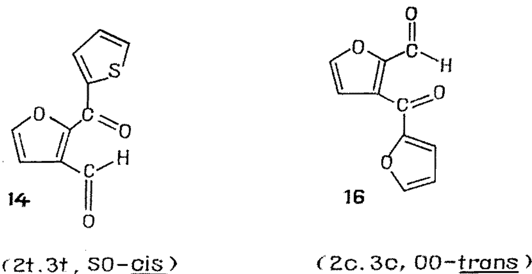


Fig. 2

le terme *m* (PhCO) y serait beaucoup plus grand; pour le second, le modèle (2*c*.3*t*) étant peu acceptable, un modèle (2*c*.3*c*). Les correspondants **13** et **14** de **12** posséderaient alors, respectivement, les conformations préférentielles (2*t*.3*t*, OO-*cis*) et (2*t*.3*t*, SO-*cis*); **16** existerait sous les formes (2*c*.3*c*, OO-*cis*) et (2*c*.3*c*, OO-*trans*) et **17** seulement sous la conformation (2*c*.3*c*, SO-*cis*) (*fig.* 2).

(*) Séance du 14 février 1972.

(1) *Voir* H. Lumbroso, D. M. Bertin et P. Cagniant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1720.
(2) C. Pigenet, M.-C. Fournié-Zaluski et H. Lumbroso, Mesure inédite.
(3) R. D. Brown et B. A. W. Coller, *Theoret. Chim. Acta*, 7, 1967, p. 259.
(4) H. Lumbroso, C. Pigenet, A. Arcoria et G. Scarlata, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 3838.
(5) B. Bak, D. Christensen, W. B. Dixon, L. Hansen-Nygaard, J. Rapstrup-Andersen et M. Schottländer, *J. Mol. Spectrosc.*, 9, 1962, p. 124.
(6) F. Mönning, H. Dreizler et H. D. Rudolf, *Z. Naturforsch.*, 20 *a*, 1963, p. 1323.
(7) B. Roques, S. Combrisson, C. Riche et C. Pascard-Billy, *Tetrahedron*, 26, 1970, p. 3555.
(8) M. L. Martin, J.-C. Roze, G. Martin et P. Fournari, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 3407.
(9) *Cf.* H. Lumbroso, D. Mazet, J. Morel et C. Paulmier, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1481; D. M. Bertin, M. Farnier et H. Lumbroso, *Ibid.*, 274, série C, 1972, p. 462 (p. 463, tableau, ligne 4, *lire* : Nitro-4 formyl-2 pyrrole... *d*, 3,0; 6,3; 3,28; p. 464, ligne 33, *lire* : Pour ce composé on peut évaluer à environ 20 le rapport conformationnel **c/t** en solution dioxannique).
(10) B. Roques et M.-C. Fournié-Zaluski, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 145.
(11) K.-I. Dahlqvist et S. Forsén, *J. Phys. Chem.*, 69, 1965, p. 4062; F. A. L. Anet et M. Ahmad, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 119.
(12) *Voir* R. Hoffmann et J. R. Swenson, *J. Phys. Chem.*, 74, 1970, p. 415.

Faculté des Sciences
de Paris VI,
Laboratoire de Chimie générale,
11, quai Saint-Bernard,
75-Paris, 5e;
Laboratoire
de Chimie organique physique,
U. E. R. des Sciences pharmaceutiques,
14-Caen, Calvados
et Département de Chimie,
École Polytechnique,
17, rue Descartes,
75-Paris, 5e.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Les fréquences de vibration métal-halogène dans les complexes tétramminés et diéthylènediamines du cobalt.* Note (*) de

Mme GENEVIÈVE CHOTTARD, présentée par M. Paul Laffitte.

L'examen des spectres infrarouge et Raman des complexes du type *trans* $[Co(NH_3)_4X_2]^+$ et $[Co(en)_2X_2]^+$ (en : éthylènediamine) nous a permis de placer les vibrations ν_s (Co—X) respectivement vers 280 et 170 cm^{-1} pour X = Cl, Br, et ν_{as} (Co—X) respectivement vers 530, 360 et 230 cm^{-1} pour X = F, Cl, Br.

Nous avons examiné les spectres de vibration des composés *trans* $[Co(NH_3)_4X_2]^{n+}$ et $[Co(en)_2X_2]^{n+}$ avec X = NH_3, F, Cl, Br entre 80 et 600 cm^{-1}. Ces différents composés ont été préparés selon des méthodes classiques décrites par Werner et coll. [(1), (2)]. Les spectres d'absorption infrarouge ont été obtenus sur des poudres, à l'aide d'un spectromètre « Perkin-Elmer 225 » et d'un spectromètre « Grubb-Parsons » à transformation de Fourier, au-dessous de 220 cm^{-1}. Les spectres de diffusion Raman ont été observés sur des solutions aqueuses, à l'aide d'un spectromètre « Coderg » PH 1, et excités par la raie 5145 Å d'un laser à Ar^+. La substitution des atomes d'halogène par les molécules d'eau, trop rapide dans les tétrammines pour permettre l'enregistrement des spectres, est assez lente dans les bis-éthylènediamines pour qu'on puisse observer la décroissance au cours du temps de l'intensité de certaines raies, ce qui permet de les attribuer à des vibrations fondamentales auxquelles prend part l'halogène.

Les tableaux I et II donnent les fréquences des bandes en cm^{-1} (A : absorption; D : diffusion), l'estimation de leurs intensités (TF : très forte; F : forte; m : moyenne; f : faible; tf : très faible), leurs polarisations (P : polarisée; DP : dépolarisée) et les attributions proposées.

TABLEAU I

Spectres infrarouge et Raman des sels du type trans $[Co(NH_3)_4X_2]$ Z

X = NH_3		X = Cl		X = Br		
A	D (3)	A	D (6)	A	D	Attributions
500 tf	490 F (P)	498 f	492 F	499 f	–	ν_s (Co—N)
477 tf	–	–	473 f	483 f	–	ν_{as} (Co—N)
448 tf	440 m (DP)	420 tf	457 m	416 f	–	ν_{as} (Co—N)
–	–	355 F	–	–	–	ν_{as} (Co—Cl)
333 TF	317 f (DP)	–	322 f	321 F	–	δ (N—Co—N)
–	–	290 TF	–	280 F	–	δ (Co—N)
–	–	–	275 TF	–	–	ν_s (Co—Cl)
–	–	–	250 m	–	–	δ_{hp} (Co—N)
–	–	–	–	235 TF	–	ν_{as} (Co—Br)
–	–	–	–	203 F	–	–
–	–	190 TF	–	–	–	δ (Co—Cl)
–	–	–	–	129 F	–	δ (Co—Br)

TABLEAU II

Spectres infrarouge et Raman des sels du type trans [Co $(en)_2X_2$] Z

X = NH_3		X = F, Z = Br		X = Cl, Z = Cl		X = Br, Z = Br		
A Z = Br	D Z = Cl	A	D	A	D	A	D	Attributions
589 F	–	598 m	–	588 m	–	586 F	–	δ (cycle)
–	–	–	–	556 tf	–	556 f	–	–
–	–	530 TF	–	–	–	–	–	ν_{as} (Co—F)
504 m	528 F (P)	–	527 F (P)	514 f	515 m (P)	512 m	520 m (P)	ν_s (Co—N)
–	–	481 m	–	–	–	505 m	–	ν_{as} (Co—N)
464 m	–	477 m	–	472 m	–	468 m	–	ν_{as} (Co—N)
415 m	425 m (DP)	415 m	425 m (DP)	–	423 f (DP)	420 tf	425 f	ν_{as} (Co—N)
–	–	–	–	406 tf	–	403 tf	–	–
–	–	–	–	367 m	–	–	–	ν_{as} (Co—Cl)
346 m	–	–	–	345 tf	–	345 tf	–	δ (N—Co—N)
330 m	–	–	–	325 ép. f	–	334 f	–	δ (N—Co—N)
–	–	330 F	–	–	–	–	–	δ (Co—F)
307 m	–	–	–	–	–	–	–	δ (cycle)
–	–	287 ép.	–	294 TF	–	280 tf	–	–
272 m	270 F (P)	275 F	268 (F)	–	263 f ép.	270 tf	270 f	δ_{hp} (Co—N)
–	–	–	–	–	280 F (P)	–	–	ν_s (Co—Cl)
–	–	240 F	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	232 TF	–	ν_{as} (Co—Br)
–	–	–	–	217 m	–	–	–	–
–	–	203 m	–	198 m	–	192 ép.	–	–
–	–	–	–	181 F	–	–	–	δ (Co—Cl)
–	–	–	–	–	–	–	165 TF (P)	ν_s (Co—Br)
–	–	156 F	–	–	–	159 f	–	–
–	–	–	–	143 TF	–	–	–	–
–	–	–	–	136 TF ép.	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	128 F	–	δ (Co—Br)
–	–	118 m	–	119 TF	–	112 F	–	–
106 F	–	–	–	105 TF	–	–	–	–

L'interprétation que nous proposons est faite à partir de l'hypothèse simplificatrice suivante : la symétrie de l'arrangement moléculaire autour de l'atome de cobalt est la même pour *trans* $[Co(en)_2X_2]^+$ et pour *trans* $[Co(NH_3)_4X_2]^+$. Pour l'attribution des vibrations métal-azote, nous avons utilisé les résultats de Siebert et Eysel relatifs à $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ [3], ceux de Nakagawa et coll. relatifs à *trans* $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ [4] et ceux de Omura et coll. relatifs aux complexes du type $[M(en)_2]^{2+}$ [5].

Les spectres Raman des complexes des biséthylènediamines présentent tous quatre bandes, dont trois très semblables en position, intensité et polarisation, que nous attribuons aux vibrations métal-azote; la quatrième, polarisée, d'intensité initialement forte, et décroissant avec le temps, située à 270 cm^{-1} pour X = Cl et à 165 cm^{-1} pour X = Br, correspond, selon nous, à ν_s (Co—X). Dans le cas du complexe difluoro, nous n'avons pu observer de raie analogue, attribuable à ν (Co—F); toutefois l'atome de fluor étant peu polarisable, on peut s'attendre à ce que l'intensité de la vibration Co—F soit faible en diffusion, et par conséquent difficilement détectable [à l'opposé, la vibration ν_s (Co—Br) telle que nous l'avons observée est extrêmement intense].

Les spectres d'absorption infrarouge des biséthylènediamines sont beaucoup plus riches, mais bénéficient de la comparaison possible avec ceux des tétrammines. Ainsi, l'ensemble des composés étudiés présentent des absorptions d'intensité faible ou moyenne dans la région 500-400 cm^{-1} pour les tétrammines, 600-400 cm^{-1} pour les biséthylènediamines, le complexe $[Co(en)_2F_2]$ Br se distinguant par une bande très intense à 530 cm^{-1}. Nous plaçons dans cette région les vibrations d'extension métal-azote, la raie 590 cm^{-1} dans les biséthylènediamines correspondant à une vibration de déformation du cycle [5]. Nous attribuons la raie 530 cm^{-1} de $[Co(en)_2F_2]$ Br à ν_{as} (Co—F), la forte intensité de cette vibration en absorption allant de pair avec la faible intensité constatée en diffusion. La fréquence retenue pour ν_{as} (Co—F) est à rapprocher de celle proposée pour K_3CoF_6 : 480 cm^{-1} [7]. Tous les complexes examinés présentent un nombre variable de bandes intenses situées entre 330 et 280 cm^{-1}, que nous attribuons, en raison de ce caractère commun, aux vibrations de déformation plane et hors du plan δ (Co—N). Entre ces deux régions, seuls les complexes dichloro présentent une bande d'absorption, située à 355 cm^{-1} pour $[Co(NH_3)_4Cl_2]$ Cl et 367 cm^{-1} pour $[Co(en)_2Cl_2]$ Cl. Nakagawa ayant montré dans ce dernier cas que le type de cette bande est celui requis pour ν_{as} (Co—Cl), dans le groupe D_{4h} [4], l'attribution de ces bandes à ν_{as} (Co—Cl) nous paraît tout à fait justifiée.

Les complexes dibromo se distinguent par une absorption intense vers 230 cm^{-1}, que nous attribuons à ν_{as} (Co—Br). Notre attribution est différente de celle de Nakagawa [4] qui nous paraît peu satisfaisante, dans la mesure où la substitution du chlore par le brome se traduirait

par un abaissement limité de la fréquence Co—X (35 cm^{-1}), alors qu'il est couramment de 80 à 120 cm^{-1} ([8]), et par un déplacement très important (62 cm^{-1}) de δ (Co—N).

Un calcul approché, ne tenant compte que des effets de masse, donne en posant ν_{as} (Co—Cl) = 365 cm^{-1} :

$$\nu_{as}\,(\text{Co—Br}) = 243\ \text{cm}^{-1} \quad \text{et} \quad \nu_{as}\,(\text{Co—F}) = 498\ \text{cm}^{-1};$$

en posant ν_s (Co—Cl) = 280 cm^{-1} :

$$\nu_{s}\,(\text{Co—Br}) = 185\ \text{cm}^{-1} \quad \text{et} \quad \nu_{s}\,(\text{Co—F}) = 390\ \text{cm}^{-1}.$$

Nos résultats, en absorption et en diffusion, offrent un accord satisfaisant avec les valeurs calculées. On peut remarquer la forte différence entre les valeurs des fréquences observées ν_{as} (Co—Cl) et ν_s (Co—Cl). Nous pensons qu'elle peut se justifier par l'existence d'un couplage possible entre les vibrations ν_{as} (Co—X) et δ_{hp} (Co—N), toutes deux de type A_{2u} (dans la symétrie D_{4h}) alors que la vibration ν_{sym} (Co—X) de type A_{1g} ne possède aucune possibilité de cet ordre.

(*) Séance du 6 mars 1972.

(1) A. Werner, *Lieb. Ann.*, 386, 1912, p. 73.
(2) H. Seibt, *Dissert.*, Zürich, 1913.
(3) H. Siebert et H. Eysel, *J. Mol. Struct.*, 4, 1969, p. 29.
(4) I. Nagagawa et T. Shimanouchi, *Spectr. Acta*, 22, 1966, p. 759.
(5) Y. Omura, I. Nakagawa et T. Shimanouchi, *Spectr. Acta*, 27 A, 1971, p. 2227.
(6) T. M. Loehr, J. Zinich et T. Long II, *Chem. Phys. Lett.*, 7, 1970, p. 183.
(7) R. D. Peacock et D. W. A. Sharp, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 2762.
(8) D. M. Adams, *Metal Ligand and related Vibrations*, Arnold, Londres, 1967, p. 52.

Département des Recherches physiques,
Université Paris VI,
Laboratoire associé au C. N. R. S. n° 71,
9, quai Saint-Bernard,
75-Paris, 5e.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence des jets moléculaires de haute énergie sur un corps pur ou un mélange en phase gazeuse.* Note (*) de M. **F. Marcel Devienne**, présentée par M. Henri Moureu.

Nous avons vu, dans une Note précédente ([1]), qu'il était possible d'ioniser, avec un excellent rendement, un jet moléculaire, à condition que son énergie soit suffisante, ceci afin de détecter et de mesurer le nombre de molécules formées, par seconde, dans le faisceau.

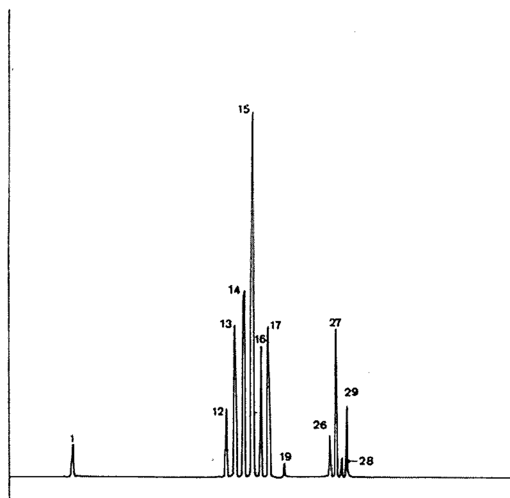


Fig. 1. — Spectre de masse obtenu par bombardement du méthane pur, par un jet moléculaire d'hélium.

Le gaz cible contre lequel, par suite des chocs, les molécules de haute énergie s'ionisent, est lui-même partiellement ionisé.

Il est possible, ainsi que nous l'avons montré à différentes reprises [([2]), ([3])], d'étudier les ions correspondant à un mélange de gaz.

Au cours de nouvelles recherches, nous avons pu mettre en évidence un certain nombre de phénomènes originaux qui n'ont pas été encore signalés.

D'une façon générale, l'action d'un jet moléculaire sur un corps pur ou sur un mélange de corps, se traduit par l'ionisation partielle du jet moléculaire et du gaz cible, par l'excitation des niveaux énergétiques des molécules et des atomes, et enfin, par une action chimique qui peut se traduire de trois façons différentes :

— décomposition et ionisation des corps formés;

— condensation ou polymérisation suivie d'ionisation;

— réactions chimiques des corps constituant le mélange.

La première action est très intéressante car elle permet, le cas échéant, d'identifier et d'analyser les produits de décomposition d'un corps; ce qui amène à étudier la stabilité des différents groupements intervenant dans sa structure.

Une application immédiate de cette action est la fabrication de sources d'ions lorsqu'il est impossible d'utiliser des sources usuelles. Par exemple : nous avons été amené, pour avoir une source d'ions CH_4^+, à bombarder une boîte de collisions d'un type spécial, contenant du méthane, par un jet moléculaire d'argon ou d'hélium.

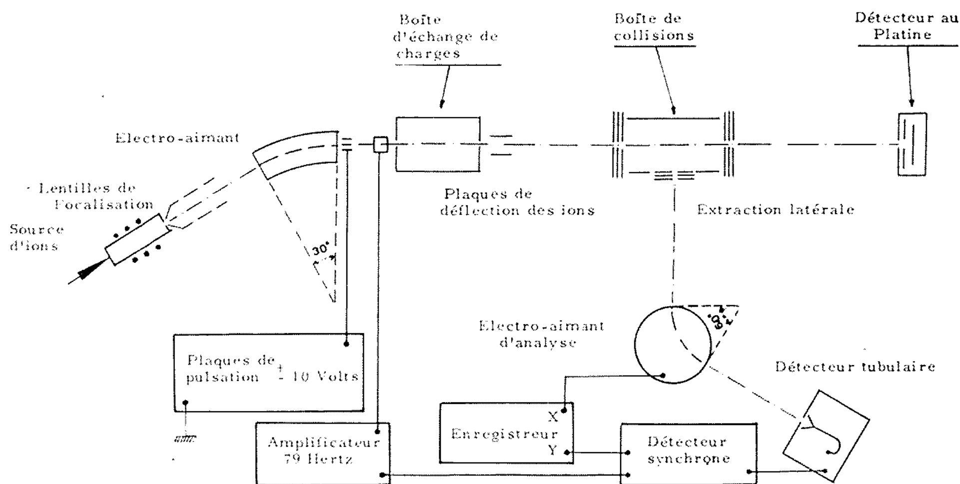


Fig. 2. — Schéma de l'appareil utilisé pour l'étude des réactions chimiques.

Nous avons alors obtenu, en particulier, des ions de masse 15, 16 et 17.

En utilisant un séparateur électromagnétique, on peut avoir un faisceau d'ions de masse bien déterminée, et par la suite, obtenir un jet moléculaire, en neutralisant partiellement le faisceau et en déflectant les ions résiduels.

Indiquons que les nombreux essais effectués par d'autres méthodes pour obtenir des ions de masse 16, présentaient souvent de grandes difficultés du fait que, par suite de carbonisation, la source d'ions avait une durée de vie au maximum de quelques heures. Avec la méthode que nous avons indiquée ci-dessus, il est possible de faire fonctionner une source d'ions CH_4^+ ou d'un corps organique quelconque, pendant plusieurs centaines d'heures, sans avoir de dépôts importants de carbone.

Par ailleurs, par bombardement d'un corps pur, on obtient non seulement des produits de décomposition, mais des produits de condensation.

La figure 1 représente le spectre de masse que l'on obtient par bombardement de méthane pur par un jet moléculaire d'hélium à 6 000 eV.

On voit immédiatement qu'à côté des pics principaux qui correspondent aux masses 15, 16 et 17, il en existe d'autres relatifs à des masses plus élevées.

Des recherches effectuées avec le méthane, ainsi qu'avec de l'isoprène, ont montré qu'en augmentant la pression, on peut obtenir des composés de masse élevée par rapport à la masse du corps pur initial.

C'est ainsi qu'avec l'isoprène il est possible d'avoir des pics qui correspondent au dimère ou au trimère.

Par apport d'énergie cinétique et par sa transformation partielle en énergie vibratoire, un jet moléculaire de haute énergie peut produire une réaction chimique et peut également l'orienter en agissant spécifiquement sur le mélange.

Il est ainsi possible, à froid, de produire la réaction de l'hydrogène sur le dioxyde de carbone, et de mettre en évidence, non seulement les produits de réaction, mais également un certain nombre d'intermédiaires.

Nous verrons, dans une prochaine publication, l'influence des différents paramètres agissant sur la formation et la nature des intermédiaires d'une réaction chimique.

Nous nous contentons, ici, de représenter le schéma de principe de l'appareil que nous utilisons, en vue de l'étude des réactions chimiques par les jets moléculaires de haute énergie (*fig.* 2).

(*) Séance du 6 mars 1972.

(1) F. M. Devienne et J. C. Roustan, *Comptes rendus*, 273, série B, 1971, p. 766.
(2) F. M. Devienne, *Comptes rendus*, 268, série B, 1969, p. 1303.
(3) F. M. Devienne, *Entropie*, n° 24, novembre 1968.

Laboratoire de Physique moléculaire des Hautes Énergies,
Équipe associée au C. N. R. S.,
B. P. n° 2,
06-*Peymeinade,*
Alpes-Maritimes.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le dépouillement automatique des diagrammes de diffraction X obtenus par la méthode des poudres.* Note (*) de MM. **Michel Prost** et **Bernard Mentzen**, transmise par M. Marcel Prettre.

La présente Note résume un mode de traitement automatique et général des diagrammes de diffraction X obtenus par la méthode des poudres à partir d'échantillons monophasés. Après le calcul préliminaire des distances interréticulaires expérimentales, la recherche de la maille primitive peut être effectuée quelle que soit la symétrie du réseau de translation. La solution finale est critiquée et vérifiée par diverses méthodes, en particulier par l'indexation complète du diagramme, compte tenu des erreurs expérimentales des pointés. Enfin, l'exploitation de ces résultats et l'affinement des paramètres font l'objet de programmes originaux.

Les diagrammes de diffraction X réalisés sur poudres à partir de composés monophasés sont enregistrés dans des conditions expérimentales variées, suivant la nature du rayonnement utilisé (longueur d'onde λ avec connaissance de la précision de sa mesure) et le mode de détection choisi (goniomètre à compteur ou film photographique).

Il est intéressant, à des fins diverses, en particulier structurales et analytiques, de tirer le maximum d'information de tels diagrammes expérimentaux, spécialement dans le cas où l'on ne dispose pas de monocristaux satisfaisants.

La nature du réseau de translation, la description de la maille primitive ou d'une maille multiple, le nombre moyen de motifs par maille, la masse volumique théorique, le groupe d'espace, — ou, à défaut, les différents groupes d'espace plausibles — constituent l'ensemble des renseignements que l'on souhaite recueillir par le traitement numérique des diagrammes.

Les opérations nécessaires à ce traitement s'avèrent plus ou moins aisées dans les cas de réseaux de translation à symétrie élevée (réseaux hexagonaux, quadratiques, rhomboédriques) ; par contre, elles deviennent difficiles ou impossibles lorsque la symétrie s'abaisse (réseaux orthorhombiques, monocliniques, tricliniques) et lorsque le système cristallin ne peut faire l'objet d'hypothèses *a priori*, par exemple à l'aide de données supplémentaires.

Un algorithme visant à la détermination du réseau et simultanément à l'indexation du diagramme a été proposé antérieurement par Taupin ([1]) : toutefois les possibilités pratiques d'utilisation restreignent l'emploi des programmes correspondants aux systèmes cristallins à symétrie orthorhombique ou supérieure.

Nous avons donc mis au point une méthode de traitement plus générale praticable sur ordinateur « IBM » 1130 (taille de la mémoire centrale 8 K-mots) mais aisément transposable pour tout autre type de calculatrice digitale à performances au moins égales.

L'ensemble des programmes correspondants écrits en langage Fortran IV peut être divisé en trois parties.

Première partie : *Dépouillement préliminaire du diagramme expérimental.* — On calcule pour chaque raie observée les valeurs de la distance interréticulaire d, de $\sin^2 \theta = \lambda^2/4 d^2$ et de $Q = 1/d^2$.

Compte tenu d'une erreur de pointé uniforme Δx définie préalablement, les erreurs absolues Δd, $\Delta (\sin^2 \theta)$ et ΔQ sont calculées puis retenues en fichier. Elles peuvent être corrigées individuellement, au besoin, par modification de l'erreur de pointé Δx correspondante, avant l'indexation finale. Ceci permet de tenir compte de l'inégale qualité des observations (raies larges ou floues).

Deuxième partie : *Recherche du réseau.* — Nous avons perfectionné, automatisé et développé un algorithme fondé sur la méthode des équidistances, et programmé initialement par Haendler et Cooney ([2]) sur calculatrice « IBM » 1620. La recherche d'une maille est traitée par le problème dual, c'est-à-dire en opérant dans l'espace réciproque. La forme quadratique générale

$$Q_{hkl} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2\, hka^* b^* \cos \gamma^* + 2\, klb^* c^* \cos \alpha^* + 2\, lhc^* a^* \cos \beta^*$$

représente dans tous les cas le carré d'une distance interréticulaire réciproque. Dans un premier temps la recherche des équidistances entre les valeurs expérimentales de Q est améliorée en considérant l'erreur ΔQ attachée à chaque raie. Ensuite, les mailles réciproques à essayer sont engendrées automatiquement par programmation en nombres entiers sur les numéros d'ordre des raies participant aux équidistances. Après calcul des paramètres réciproques, on confronte enfin Q_{hkl} calculé pour certains nouveaux jeux d'indices fixés *a priori*, avec Q expérimental, de manière que

$$| Q_{hkl} - Q | \leq \Delta Q.$$

Suivant la symétrie de la maille considérée, on indexe ainsi de 2 à 13 raies distinctes possédant les jeux d'indices suivants : $(n\,00)$, $(0\,n\,0)$, $(00\,n)$, $(0\,nn)$, $(0\,n\bar{n})$, $(n\,0\,n)$, $(n\,0\,\bar{n})$, $(nn\,0)$, $(n\bar{n}\,0)$, (nnn), $(nn\bar{n})$, $(n\bar{n}n)$, $(\bar{n}nn)$ où n entier positif, prend habituellement de faibles valeurs.

L'indexation est poursuivie sur tout ou partie des raies expérimentales non encore testées, afin de ne retenir qu'un minimum de mailles-solutions. Après réduction éventuelle, ces dernières mailles sont soumises à un examen critique et une seule description conforme aux usages cristallographiques est sélectionnée.

Troisième partie : *Étude finale.* — L'indexation complète du diagramme, l'étude des réflexions et l'affinement des paramètres font l'objet de programmes originaux qui seront décrits ultérieurement.

L'emploi d'autres algorithmes de recherche du réseau, et de tests de fiabilité comme celui de De Wolff ([3]) peut permettre de contrôler la validité des résultats.

L'ensemble des programmes a été vérifié sur des mailles connues. Par ailleurs, nous mentionnerons les résultats obtenus au cours de l'étude des polysulfures de potassium et des produits issus de la pyrolyse de solvates du nitrate de nickel [4].

En conclusion, la méthode proposée permet d'interpréter, pour un corps pur monophasé, un diagramme de diffraction X encore inexploité faute de bases de comparaison. Le volume des calculs peut être important, mais non nécessairement prohibitif; il peut être réduit considérablement par la connaissance d'une filiation structurale permettant l'interposition de « filtres logiques » au cours du tri des mailles-solutions.

(*) Séance du 6 mars 1972.

(1) D. Taupin, *J. Appl. Cryst.*, 1, 1968, p. 178.
(2) H. M. Haendler et W. A. Cooney, *Acta Cryst.*, 16, 1963, p. 1243.
(3) P. M. De Wolff, *Acta Cryst.*, 14, 1961, p. 579.
(4) A. Auroux, J. M. Blanchard, J. M. Letoffé, B. Mentzen et M. Prost, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972 (à paraître).

Laboratoire de Chimie industrielle et analytique
et Laboratoire de Cinétique chimique,
Institut National des Sciences appliquées,
20, *avenue Albert-Einstein,*
69-*Villeurbanne,*
Rhône.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Sur l'émission lumineuse accompagnant la réaction lente d'oxydation du méthane à haute température.* Note (*) de MM. **Michel Cathonnet** et **Henri James**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'intensité lumineuse, émise au cours de l'oxydation lente de haute température du méthane, suit une loi d'évolution différente selon la richesse du mélange réactionnel. La croissance exponentielle, observée pour les mélanges riches, permet de déterminer un facteur d'exponentielle φ^*, relié au facteur de ramification globale de la réaction. La condition d'explosivité peut alors être définie par l'atteinte d'une valeur critique du terme φ^*. L'évolution réactionnelle observée pour les mélanges pauvres est représentative d'une réaction en chaîne pseudo-linéaire.

De nombreux auteurs ont délimité, sur le diagramme de combustion de haute température des hydrocarbures, une zone étroite de préinflammation, caractérisée par l'apparition d'une luminescence bleue. Gaydon [1] et Vanpée [2] furent les premiers à observer ce phénomène dans le cas de la réaction méthane-oxygène. Plus récemment, l'utilisation de tubes photomultiplicateurs d'électrons a permis de détecter une émission lumineuse dans la majeure partie du domaine de réaction des mélanges hydrocarbure-oxygène [3]. Aussi, l'enregistrement systématique de la lumière, produite au cours de l'oxydation des hydrocarbures en phase gazeuse, est-il un moyen intéressant d'observation, parce que non perturbateur des réactions qui en sont la cause, pour suivre l'évolution de celles-ci. Nous avons utilisé cette méthode pour l'étude de l'oxydation lente de haute température du méthane.

Il est bien établi que la combustion des hydrocarbures s'effectue selon un processus en chaîne ramifiée dégénérée. Cependant, le mécanisme réactionnel avancé pour le méthane est différent de celui généralement admis pour les autres hydrocarbures paraffiniques. Nous avons antérieurement signalé le comportement particulier de ce combustible [4], et tenté d'élucider l'une des observations les plus caractéristiques, relevées fréquemment dans la littérature à son sujet, à savoir la valeur constante de la vitesse de la réaction, dans certaines conditions expérimentales, durant une fraction importante de son temps d'évolution [5].

Dans une nouvelle tentative, nous avons étudié la combustion du méthane à des températures supérieures à 600°C, selon la méthode statique, par observation simultanée des variations de la pression et de la température du milieu gazeux, ainsi que du flux lumineux émis par ce dernier au cours de la réaction. Les variations d'intensité lumineuse ont été suivies à l'aide d'un tube photomultiplicateur d'électrons (« RCA » 931 A), à travers un filtre coloré sélectionnant les radiations dans un domaine de longueurs d'onde compris entre 3 500 et 5 000 Å, avec un maximum de transmission à 4 250 Å.

La loi d'évolution de l'intensité lumineuse au cours du temps est sensiblement identique à celle que suivent, respectivement, la température et la vitesse de variation de pression du milieu réactionnel, c'est-à-dire la vitesse de la réaction; les trois maximums étant atteints quasi simultanément par ces trois paramètres.

La figure 1 représente l'évolution de l'intensité lumineuse émise *au maximum de vitesse* par un mélange donné lorsqu'on fait varier sa pression initiale à température constante.

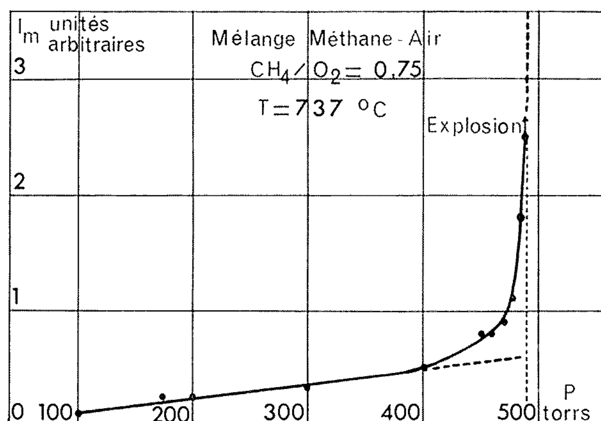


Fig. 1

A basse pression, l'intensité maximale croît linéairement avec la pression, puis, l'approche de la limite d'explosion se caractérise par une croissance plus rapide que nous attribuons à un effet thermique autoaccélérateur de plus en plus important; le franchissement de cette limite se traduit enfin par une augmentation très importante de l'émission, qui caractérise l'apparition de l'explosion.

Pour les mélanges méthane-air riches en combustible (pour lesquels le rapport de la concentration en méthane à celle en oxygène est supérieur ou égal à 0,75), l'intensité lumineuse I, émise *au cours de l'oxydation lente*, croît suivant une loi rigoureusement exponentielle en fonction du temps : $I = I_0 (\exp \varphi^* t - 1)$ durant une grande partie de la réaction.

Sur la figure 2, relative à la réaction d'un mélange méthane-air, pour lequel le rapport de la concentration en méthane à celle en oxygène est égal à 0,75, cette évolution est représentée, en coordonnées semi-logarithmiques, pour différentes pressions, par des droites dont la pente est, à un facteur constant près, égale à la valeur de φ^*.

Ce facteur φ^* de croissance exponentielle de la concentration des espèces émettrices est relié au facteur d'évolution φ de la réaction en chaîne ramifiée [6].

A basse pression, la réaction, qui peut être considérée comme pratiquement isotherme, permet d'envisager l'interprétation *cinétique* du facteur exponentiel. A pression plus élevée, on constate un accroissement supplémentaire du terme φ^* dû à l'élévation de température du milieu gazeux réactionnel.

Bien qu'en dépendance d'un processus en chaîne thermique, l'explosion peut cependant être reliée, par cette méthode d'observation, à une valeur critique du terme d'évolution exponentielle telle que la réaction évolue jusqu'à l'autoinflammation, compte tenu des caractéristiques physiques, d'ordre thermique principalement, du milieu gazeux.

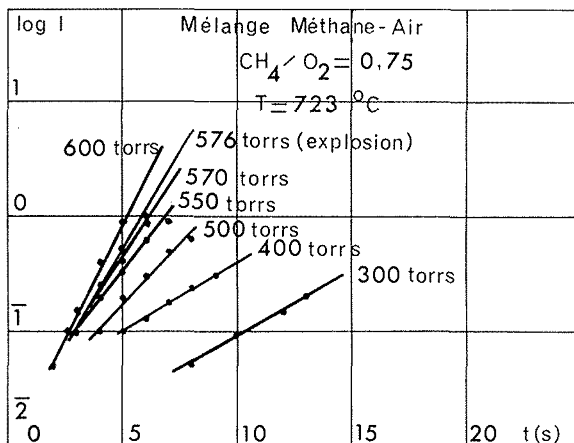


Fig. 2

Dans le cas des mélanges méthane-air de faible richesse, la réaction s'effectue suivant deux évolutions successives. La première se manifeste par l'accumulation d'oxyde de carbone jusqu'à consommation pratiquement totale du méthane. La seconde évolution est constituée, selon les conditions expérimentales de pression et température, par la combustion lente ou vive (flamme à long retard) de l'oxyde de carbone accumulé.

L'intensité lumineuse émise durant la première partie de la réaction croît *quasi-linéairement* en fonction du temps, puis atteint un *état stationnaire* (*fig.* 3).

L'observation d'une telle loi d'évolution confirme nos conclusions antérieures [5] quant à l'existence de deux cinétiques différentes, selon les conditions expérimentales, pour la réaction méthane-oxygène; à savoir, une cinétique en chaîne *ramifiée* pour les conditions les plus élevées de température et de pression ainsi que de richesse des mélanges, et une cinétique représentative d'une réaction en chaîne *pseudo-linéaire* [7] pour les conditions opposées.

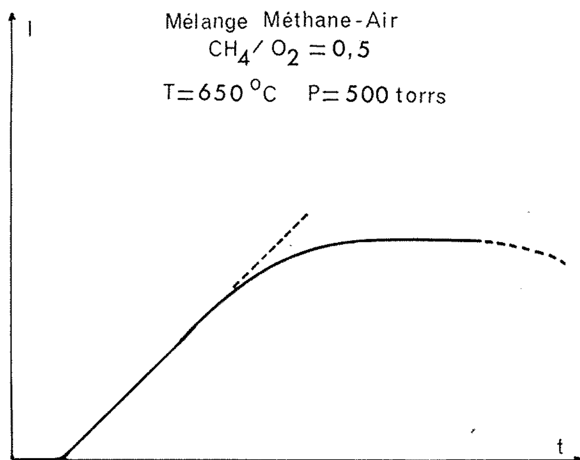


Fig. 3

Si la cause de cette modification de cinétique nous apparaît devoir être attribuée à la relative réactivité de certains des porteurs de chaînes : les radicaux hydroperoxyle $HO_2^{\cdot}$, impliqués dans le processus de ramification, l'autoaccélération que l'on doit envisager pour expliquer l'apparition du processus explosif de la combustion du méthane, auquel conduit cependant la réaction en chaîne pseudo-linéaire, reste à définir.

(*) Séance du 6 mars 1972.

(1) A. Gaydon, N. P. W. Moore et J. R. Simonson, *Proc. Roy. Soc.*, A, 230, 1955, p. 1.
(2) M. Vanpee, *Thèse*, Louvain, 1956.
(3) M. Lucquin, *J. Chim. Phys.*, 55, 1958, p. 827.
(4) C. Lalo, F. Gaillard-Cusin, H. James et P. Laffitte, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1331.
(5) A. T. Conze, F. Gaillard-Cusin et H. James, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3469.
(6) D. Gutman et S. Matsuda, *J. Chem. Phys.*, 52, n° 8, 1970, p. 4122.
(7) F. Gaillard-Cusin, H. James et P. Laffitte, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 884.

Centre de Recherches
sur la Chimie de la Combustion
et des Hautes Températures,
C. N. R. S.,
Cedex 45.045,
45-*Orléans, Loiret.*

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Bromation des alcènes : nouvel effet cinétique de bromure constaté dans le cas du tri-tertiobutyléthylène.* Note (*) de

M. **Jacques-Émile Dubois** et Mme **May Loïzos**, présentée par M. Maurice Letort.

L'effet d'ion bromure classique sur les constantes de bromation expérimentales des oléfines n'est pas observé pour le tri-tertiobutyléthylène. En outre, la réactivité de cet alcène est anormalement faible.

L'étude de la bromation des composés éthyléniques a nécessité la définition [(1), (2)] de conditions expérimentales standard en vue de l'obtention de cinétiques du second ordre : très faibles concentrations en réactifs, solvant hydroxylé (méthanol ou eau) en présence d'un excès de sel (bromure de sodium, par exemple) qui « fixe » les concentrations des entités électrophiles Br_2 et Br_3^-, susceptibles de s'additionner toutes deux sur la double liaison. Dans ces conditions (dénommées EXSEL-TFCR dans la référence (2)), la constante de vitesse globale k_g, mesurée expérimentalement, est une constante composite qui varie en fonction de la concentration en sel et dont il importe de dégager les constantes de vitesse élémentaires correspondant à l'attaque par Br_2 (k_{Br_2}) et par Br_3^- ($k_{Br_3^-}$).

En admettant que l'influence des ions Br^- sur la cinétique peut être due à deux effets, un effet de milieu et un effet d'assistance (2), ou bien en supposant que dans le mécanisme réactionnel l'attaque de la double liaison par Br_2 et par « Br_3^- » (1) est l'étape déterminante, on a montré qu'il doit exister entre la concentration en ions Br^- et la constante k_g une relation de la forme :

$$k_g\,(1 + K\,[Br^-]) = a + b\,[Br^-] \tag{1}$$

dans laquelle K est la constante de l'équilibre $Br_2 + Br^- \rightleftharpoons Br_3^-$ (3). Le terme a représente la constante de vitesse k_{Br_2}, mais la signification du terme b a été longtemps controversée. Récemment, Dubois et Huynh (4) ont proposé une relation générale qui tient compte de l'existence de deux mécanismes compétitifs associés aux ions Br^- : attaque électrophile par Br_3^- et assistance nucléophile de Br^- [c'est-à-dire attaque lente par Br^- du complexe de transfert de charge (5) entre le brome et l'alcène]. Mais quelle que soit la signification de ce terme b, la linéarité de la relation (1) a été vérifiée jusqu'à présent pour de nombreuses oléfines, dans la littérature et par nous-mêmes (*fig.* 1). De plus, nous avons vérifié que cette linéarité est conservée à plusieurs températures (6).

Cependant, nous reportons ici, pour la première fois, *un effet de bromure différent, constaté lors de l'étude cinétique du tri-tertiobutyléthylène* (7) dans

le méthanol additionné de bromure de sodium. En effet, dans les mêmes conditions que pour les autres alcènes ([8]), cette oléfine très encombrée présente d'une part une constante k_g bien plus faible que la constante théorique et, d'autre part, un effet de bromure décroissant et non linéaire.

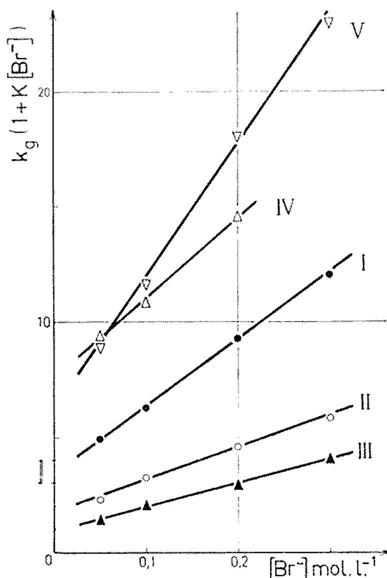
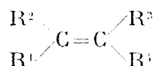


Fig. 1. — Bromation dans le méthanol additionné de NaBr à 25°C. Comportement habituel des alcènes (k_g = Cte de vitesse expérimentale en $l.mol^{-1}.mn^{-1}$; K = Cte de l'équilibre Br_2/Br_3^-).



Droite I : $R^1 = R^2 = R^3 = H$; R^4 = néoPe (1 division = 10^3);
» II : $R^1 = R^4 = H$; R^2 = Me; R^3 = Et (1 division = 10^6);
» III : $R^1 = R^3 = H$; R^2 = Me; R^4 = Et (1 division = 10^6);
» IV : $R^1 = R^2 = R^3$ = Me; R^4 = H (1 division = 10^7);
» V : $R^1 = R^2 = R^3 = R^4$ = Me (1 division = 10^8).

a. La réactivité globale est très inférieure à celle que l'on calcule à partir de la corrélation (2), établie pour l'ensemble des alcènes ([10]) et reliant la constante k_g (MeOH; 0,2 N NaBr; 25°C) aux constantes polaires ($\Sigma\sigma^*$) et stériques (ΣE_s) des substituants :

(2) $$\log k_g = -5{,}43\,\Sigma\,\sigma^* + 0{,}96\,\Sigma\,E_s + 7{,}42.$$

En effet, k_g^{calc} (MeOH; 0,2 N NaBr; 25°C) est de $2{,}52.10^6$ $l.mol^{-1}.mn^{-1}$, alors que la constante expérimentale k_g^{exp} est de $2{,}72.10^3$ $l.mol^{-1}.mn^{-1}$.

Il est vrai que cette relation, établie pour des alcènes bien moins encombrés, n'est pas générale et que de tels écarts ont déjà été observés ([11]), mais les composés concernés obéissent à l'équation (1). Par conséquent, bien que le rapport k_g^{exp}/k_g^{calc} soit très faible ($\sim 10^{-3}$), il n'existe pas de relation apparente entre le « freinage » de la réactivité et un effet de bromure « anormal ».

b. Comme pour les autres alcènes, la constante k_g du tri-tertiobutyl-éthylène décroît lorsque $[Br^-]$ croît. Cependant, cette oléfine ne conduit pas à une fonction $k_g\ (1 + K\,[Br^-]) = f([Br^-])$ linéaire et croissante,

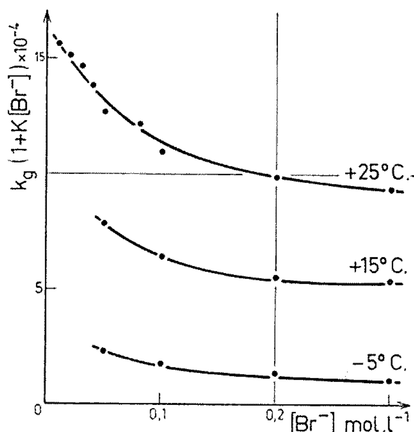


Fig. 2. — Bromation dans le méthanol additionné de NaBr : Comportement du tri-tertiobutyléthylène. (k_g = Cte de vitesse expérimentale en $l.mol^{-1}.mn^{-1}$; K = Cte de l'équilibre Br_2/Br_3^-).

mais à une courbe décroissante (*fig.* 2) *qui se répète à plusieurs températures;* ce qui rend impossible la détermination directe de k_{Br_2} pour cette oléfine.

Un « effet de bromure négatif » a été observé lors de la substitution électrophile du brome sur certaines amines aromatiques ([9]), dans une solution aqueuse d'acide sulfurique et de bromure de sodium. Il a été démontré que cet effet est l'indice d'un changement de l'étape de vitesse déterminante dans le mécanisme SE_2 postulé pour la bromuration des amines aromatiques. Il se peut que la bromation du tri-tertiobutyléthylène puisse être interprétée d'une façon analogue, mais, étant donné la structure de cette molécule (trois groupes *t*-Bu), on doit penser aussi à la possibilité d'un mécanisme faisant intervenir des réarrangements. En effet, un processus *via* une migration stéréospécifique d'un groupe $—CH_3$ a été démontré pour le cas de la chloration du *trans*-di-tertiobutyléthylène dans CCl_4 ([12]). Certes, les réarrangements sont plus rares en bromation qu'en chloration; on en a cependant observé dans le cas de la bromation de certains dérivés du norbornène, dans des solvants non polaires ([13]).

Dans le cas du tri-tertiobutyléthylène, nous ne devons pas exclure l'éventualité d'un réarrangement, mais nous ne pourrons trancher entre les différentes explications possibles qu'après avoir effectué certaines recherches complémentaires.

(*) Séance du 14 février 1972.

(1) P. D. BARTLETT et D. S. TARBELL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 1936, p. 466.

(2) J. E. DUBOIS et X. Q. HUYNH, à paraître; X. Q. HUYNH, *Thèse d'État*, Paris, 1971, nº C.N. R. S. AO 5884.

(3) J. E. DUBOIS et H. HERZOG, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 57.

(4) J. E. DUBOIS et X. Q. HUYNH, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 3369.

(5) F. GARNIER et J. E. DUBOIS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3797.

(6) J. E. DUBOIS et M. LOÏZOS (à paraître).

(7) M. J. S. Lomas nous a fourni cette oléfine dont la synthèse a été décrite récemment (J. S. LOMAS, D. S. SAGATYS et J. E. DUBOIS, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 599).

(8) Les constantes de vitesse k_g, mesurées par potentiométrie (9) avec un excès d'oléfine, sont égales à la pente de la droite potentiométrique divisée par la concentration en oléfine. La reproductibilité de k_g a été vérifiée par plusieurs mesures.

(9) J. E. DUBOIS, R. UZAN et P. ALCAIS, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1968, p. 617.

(10) G. MOUVIER et J. E. DUBOIS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 1441.

(11) J. E. DUBOIS et E. BIENVENÜE-GOETZ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2094.

(12) R. C. FAHEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 4681.

(13) H. KWART et L. KAPLAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4072, par exemple.

Laboratoire
de Chimie organique physique,
associé au C. N. R. S.,
Université de Paris VII,
1, *rue Guy-de-la-Brosse,*
75-Paris, 5e.

CHIMIE DES HAUTES TEMPÉRATURES. — *Dépôts chimiques, en phase gazeuse, de borures de niobium et de tantale.* Note (*) de MM. **Benigno Armas** et **Félix Trombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les diborures de niobium et de tantale sont obtenus directement, à l'état solide, par décomposition thermique, entre 1300 et 1600°C, des pentabromures correspondants, en présence de tribromure de bore. Le borure de niobium est déposé sur un substrat de tantale, celui de tantale sur un substrat de niobium. La pression dans la phase gazeuse pendant l'opération influe sur les caractéristiques du dépôt. Sous $1,5.10^{-1}$ Torr les borures sont compacts polycristallins très adhérents sur leur support et très durs (microdureté de 2 600 kg/mm²). Sous $2,5.10^{-2}$ Torr les dépôts de TaB_2 et de NbB_2 sont moins adhérents et présentent une orientation cristalline.

Les borures de niobium (1) de même que les borures de molybdène, tungstène et tantale [(2), (3)] ne peuvent être obtenus directement à l'état solide par action de l'hydrogène sur un mélange gazeux d'halogénures. L'halogénure métallique est réduit le premier, à température assez basse, avant l'halogénure de bore. Dans ces conditions la réaction entre le bore et le métal ne se fait pas ou se fait mal et les dépôts obtenus sont très souvent pulvérulents et de composition hétérogène (4).

La méthode déjà mise au point pour les borures de tungstène et de molybdène [(2), (3), (5), (6)] est utilisée dans ce travail pour l'élaboration directe des borures de niobium et de tantale.

Une étude thermodynamique nous a montré qu'il était possible de préparer les borures de niobium et de tantale à partir de BBr_3 et $NbBr_5$ ou $TaBr_5$. Pour effectuer ces synthèses un appareillage, avec chauffage par courant haute fréquence (*fig.* 1) a été mis au point. L'inducteur (H. F.) placé sous pression réduite est protégé des vapeurs d'halogénures par un tube de quartz qui sert de chambre de réaction. A l'intérieur de cette chambre se trouvent le support d'échantillon et les canalisations de transport des halogénures qui sont contenus dans des ampoules en verre « pyrex ». Un four chauffé à 400°C permet d'éviter la condensation des halogénures métalliques dans leur trajet entre les évaporateurs et la zone de dissociation.

L'installation est dégazée avant chaque essai sous une pression inférieure à 1.10^{-5} Torr au moyen d'un groupe de pompage muni d'un piège à azote liquide. Au cours du dépôt, on utilise seulement le vide d'une pompe primaire avec piège d'azote liquide pour la condensation des halogènes et des halogénures qui échappent à la réaction. La vitesse de pompage

est réglée avec une vanne V_1 (*fig.* 1) de façon à obtenir la pression de travail souhaitée dans l'enceinte.

Les dépôts sont effectués sur des disques de niobium ou de tantale de 1 mm d'épaisseur et de 12 mm de diamètre.

D'après les essais effectués on aboutit aux conclusions suivantes :

1° les conditions de dépôt de NbB_2 et de TaB_2 sont très voisines;

2° dans la méthode que nous avons utilisée, quatre paramètres, bien que liés les uns aux autres, paraissent déterminants; le rapport molaire

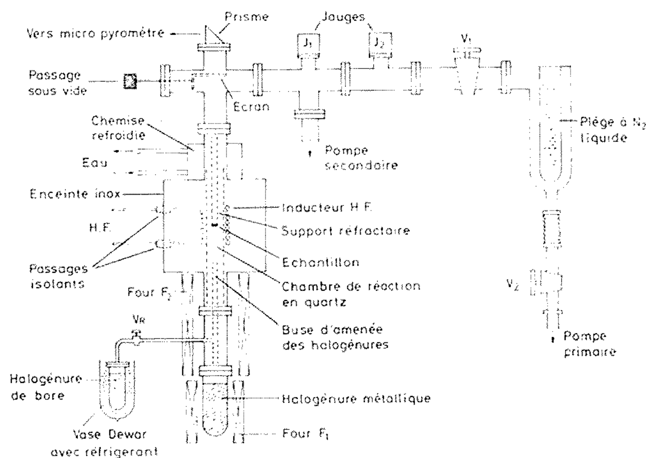


Fig. 1

entre les halogénures, leur débit total, la pression totale dans l'enceinte et la température de dépôt de la phase solide.

a. Pour un rapport molaire (halogénure de bore sur l'halogénure métallique) voisin de deux, nous obtenons NbB_2 ou TaB_2. Une étude est en cours de façon à déterminer les conditions expérimentales, et la nature des phases formées, pour des rapports différents.

b. Le débit des halogénures influe sur le rendement et sur l'état de surface du dépôt. Ce dernier cesse d'être uniforme pour les débits supérieurs à 600 cm^3/h et présente un aspect granuleux qui s'accentue avec la croissance de la couche de borure.

c. La pression de la phase gazeuse (les autres paramètres restant constants) a une grande influence.

α. Sous $1{,}5.10^{-1}$ Torr les dépôts sont compacts et très durs (microdureté Vickers 2 600 kg/mm^2). La microdureté du substrat, beaucoup plus faible, reste sensiblement la même après traitement (*fig.* 2 et 3).

β. Sous $2{,}5.10^{-2}$ Torr les borures sont poreux, peu adhérents, et orientés par rapport à la surface de dépôt. L'étude aux rayons X montre uniquement des raies de diffraction correspondant aux plans (001) et (002), les mêmes pour TaB_2 et NbB_2. Ce résultat semble normal, ces deux composés cristallisant dans le même système hexagonal.

γ. Entre les deux pressions précédentes on passe par un domaine où les borures obtenus ne sont plus orientés mais restent relativement poreux.



Fig. 2

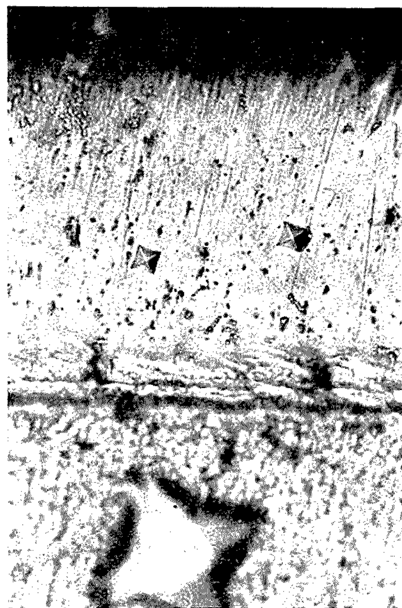


Fig. 3

d. La température de dépôt, entre 1300 et 1600°C a peu d'influence sur le rendement de la réaction, la nature et la cohésion de la phase solide. Il faut noter cependant que les interactions, borure-substrat, augmentent considérablement à partir de 1550°C.

Les micrographies (*fig.* 2 et 3) représentent respectivement des dépôts de NbB_2 sur Ta et de TaB_2 sur Nb effectuées sous une pression de $1{,}5.10^{-1}$ Torr.

L'interface borure substrat métallique présente d'après une étude au microanalyseur à sonde électronique un liséré constitué par un borure de même nature que celui qui est déposé. Cependant étant donné la faible épaisseur de cette interface, nous avons peu de précision à la microsonde. Nous envisageons donc un examen par microscopie électronique (microscope à balayage).

Nous nous proposons de poursuivre ces expériences de dépôt dans des domaines de pression et de température différentes.

(*) Séance du 6 mars 1972.

(1) G. V. Samsonov, *High Temperature Materials*, n° 2, 1964.
(2) F. Trombe et B. Armas, Brevet, ANVAR dépôt du 30 novembre 1970, n° 70.42.94
(3) B. Armas et F. Trombe, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 272.
(4) Carroll F. Powell, *Vapor Deposition*, chap. III, J. Wiley and Sons, New York, 1966.
(5) B. Armas et F. Trombe, Conférence de l'International Solar Energy Society, 10 au 15 mai 1971 (à paraître dans *Solar Energy*).
(6) B. Armas et F. Trombe, *Revue internationale des Hautes Températures et Réfractaires*, 1971 (sous presse).

Laboratoire de l'Énergie Solaire du C. N. R. S., 66-Odeillo, Pyrénées-Orientales.

ÉLECTROCHIMIE. — *Modifications microgéométriques de surfaces monocristallines d'or et d'argent au contact de solutions aqueuses.* Note (*) de

Mlles **Micheline Sotto**, **Antoinette Hamelin** et M. **Georges Valette**, présentée par M. Georges Champetier.

Des modifications du profil de surfaces monocristallines d'or et d'argent d'orientations (111), (100) et (110) au contact de solutions aqueuses sont observées. Leur influence sur les résultats électrochimiques est discutée.

Les modifications microgéométriques (ou striations) des surfaces métalliques à températures élevées en présence d'une phase gazeuse, ont été déjà étudiées et les publications faites en ce qui concerne ce phénomène, sont nombreuses [(1) à (6)]. Il est admis que ces modifications du profil d'équilibre d'une surface tendent à minimiser son énergie superficielle (5) faisant apparaître à la surface par chaque strie un plan de bas indices et un plan complexe (1). Ce phénomène de facettage a été expliqué par :

— l'oxydation de certaines faces cristallographiques du métal provoquant un abaissement sélectif de l'énergie superficielle;

— une adsorption sélective (5);

— l'influence d'un gradient de potentiel électrique [(2), (6)];

— la présence d'impuretés (4).

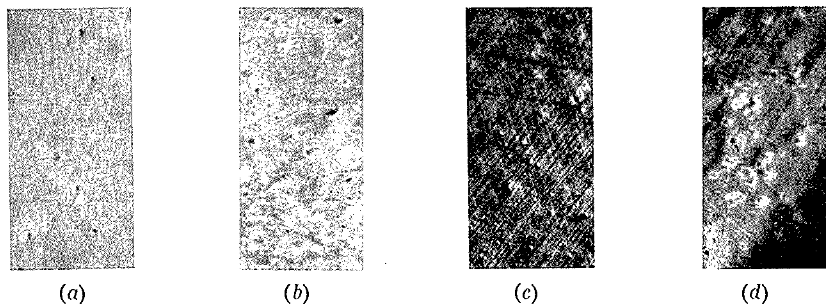
Dès 1967 (7), entreprenant l'étude électrochimique de l'interphase or monocristallin-solution aqueuse de sulfate de potassium (pour les trois plans d'indices simples), nous avions pu observer une modification microgéométrique des surfaces soumises à des variations linéaires du potentiel qui leur est imposé. Au cours de chaque cycle de balayage, d'une part on formait et réduisait un composé oxygéné à la surface comme le montrent les courbes courant-potentiel I (V), et d'autre part des ions sulfates étaient adsorbés et désorbés à la surface comme le montrent les courbes capacité différentielle-potentiel C (V) (7).

Des modifications de la surface d'une électrode métallique ont été observées sur platine et or polycristallins par les électrochimistes; on observe *de plus* dans ce cas aux limites des cristaux des sillons encadrés de saillies parallèles aux joints [(8) à (17)]. Les explications données par les électrochimistes sont de deux types :

— formation par oxydations et réductions successives d'une mince couche d'atomes instables ayant une grande activité et une faible vitesse de cristallisation [(9), (11)];

— morcellement à l'échelle microscopique de la surface par adsorptions et désorptions de l'hydrogène dermasorbé provoquant des dilatations et des contractions du réseau cristallin [(10), (14)].

Depuis cette époque, nous avons souvent observé ce phénomène de facettage sur monocristaux d'or, d'argent ou de cuivre, incontestablement la striation de la surface s'accentue avec le nombre de cycles de balayage imposés à l'électrode. Pour ces trois métaux, les monocristaux sont polis mécaniquement (*fig.* 1 *a*), polis électrolytiquement afin de détruire entièrement la couche écrouie (*fig.* 1 *b*), puis recuits, et enfin soumis, dans les conditions expérimentales décrites [(7), (18), (19)], à un très grand nombre de cycles de balayage (entre 5 000 et 10 000), on observe alors une modification du profil de la surface (*fig.* 1 *c*).



(*a*) (*b*) (*c*) (*d*)

Fig. 1. — Électrodes monocristallines d'or :
(*a*) plan (111) poli mécaniquement;
(*b*) plan (111) poli électrochimiquement;
(*c*) plan (111) ayant subi plus de 5 000 cycles de balayage en milieu sulfate;
(*d*) plan (100) ayant subi plus de 5 000 cycles en milieu sulfate.

Les surfaces ont été examinées par épidiascopie (G$\times$50), ce qui nous permet d'observer la totalité de la surface (environ 7 mm^2), soit en laissant la surface perpendiculaire à l'axe optique de l'épidiascope, soit en position oblique en l'inclinant afin d'augmenter l'ombre portée de chaque strie, souvent indiscernable en position perpendiculaire.

Nous avons constaté qu'il apparaît, que ce soit pour l'or ou pour l'argent, des stries ayant entre elles des angles donnés :

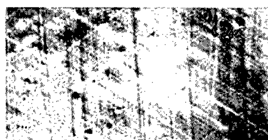
— pour le plan (111) des stries dans trois directions (*fig.* 1 *c*) les deux systèmes de stries les plus marquées forment entre eux un angle de 60°;

— pour le plan (110) des stries dans trois directions (*fig.* 2 *a*) les deux systèmes de stries les plus marquées forment entre eux un angle de 56°;

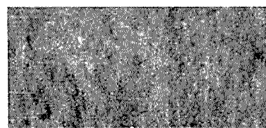
— pour le plan (100) des stries dans deux directions (*fig.* 1 *d*) qui ont entre elles 90° environ.

Notons qu'il a été constaté pour le platine (11) que la réduction de l'oxyde devait être plus rapide que sa formation pour observer une modification microgéométrique de la surface, pour l'or la vitesse de balayage restant constante, la réduction du composé oxygéné demande deux fois moins de temps que l'oxydation (18), ce pourrait être cette suite de réductions

et d'oxydations qui strierait la surface. Mais il est certain que si pour l'or (*fig.* 1 *c*, *d*) les modifications microgéométriques de la surface peuvent être attribuées aux oxydations et réductions successives de celle-ci, il ne peut en être de même pour l'argent (*fig.* 2 *a*) où, à chaque cycle, on a également adsorption et désorption des ions sulfates, mais ni oxydation ni réduction de la surface. Des électrodes d'argent ayant subi un très grand nombre de cycles de balayage (3 000) en solution de fluorure, où il est admis qu'il n'y a pas adsorption ionique [([20]), ([21])], ne présentent pas de striations (*fig.* 2 *b*), bien qu'on ait été amené à faire un ou deux traitements cathodiques à — 1,7 V/E. C. S., qui ont entraîné un très léger dégagement



(*a*)



(*b*)

Fig. 2. — Électrodes monocristallines d'argent :
(*a*) plan (110) ayant travaillé en milieu sulfate;
(*b*) plan (110) ayant travaillé en milieu fluorure.

d'hydrogène, afin de parfaire la propreté de la surface. Les processus d'adsorption et désorption joueraient un rôle important dans le phénomène étudié ici.

Nous discuterons maintenant de l'influence de ces modifications microgéométriques des électrodes sur nos résultats électrochimiques.

Tout d'abord, il faut dire que nous nous sommes efforcés de travailler sur des surfaces n'ayant subi qu'un petit nombre de cycles de balayage [([20]), ([21]), ([22])], mais souvent un certain nombre de cycles sont nécessaires pour éliminer des impuretés restant fortuitement à la surface de l'électrode. Il est très difficile de distinguer dans les modifications des courbes I (V) et C (V) celles dues à l'élimination des impuretés, de celles qui seraient dues à des vraies modifications microgéométriques de la surface. Cependant, nous pouvons dire que :

a. lors de la formation et de la réduction de composés oxygénés sur des monocristaux d'*or* d'orientations (111), (100) en solution de sulfate de potassium ([18]) après une vingtaine de cycles, alors qu'il n'est pas possible d'observer une modification de la surface, on obtient les courbes C (V) et I (V) définitives, que l'électrode ait beaucoup travaillé ou pas, c'est-à-dire étant striée ou non;

b. lors de l'étude de l'adsorption des ions tels que Br^- ([22]), Cl^- ([23]) sur des monocristaux d'*or*, les résultats restent les mêmes que l'on utilise une surface fraîchement polie électrochimiquement ou une surface à laquelle

on a fait subir un grand nombre de cycles de balayage en solution de sulfate de potassium qui ont incontestablement strié la surface;

Ces modifications microgéométriques s'expliqueraient par l'existence de tensions internes dans les monocristaux — dues aux manipulations diverses faites après le recuit — qui sous l'effet :

— soit d'une longue suite d'oxydations et de réductions successives,

— soit d'adsorptions et désorptions répétées,

tendent à déplacer les atomes pour qu'ils soient dans leur position d'énergie minimale ([16]); au cours de cette réorganisation les atomes formeraient, comme il a été suggéré ([9]), momentanément une mince couche d'atomes instables.

(*) Séance du 6 mars 1972.

([1]) A. J. MOORE, *Metal Surfaces : Structure, energetics and kinetics*, ASM, 1962, p. 155.
([2]) E. D. HONDROS et A. J. W. MOORE, *Acta Met.*, 8, 1960, p. 751-757.
([3]) C. HERRING, *Phys. Rev.*, 82, 1951, p. 87.
([4]) P. G. SHEWMON et W. M. ROBERTSON, *Metal Surfaces : Structure, energetics and kinetics*, ASM, 1962, p. 67.
([5]) J. BÉNARD et J. OUDAR, *Adsorption et croissance cristalline* (*Colloque C. N. R. S.*, Nancy, 1965, p. 1).
([6]) G. M. NEUMANN, W. HIRSCHWALD et I. N. STRANSKI, *Cryst. Growth*, Boston, 1966, p. 619.
([7]) J. CLAVILIER, A. HAMELIN et G. VALETTE, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 221.
([8]) F. C. ANSON et D. M. KING, *Anal. Chem.*, 34, 1961, p. 362.
([9]) S. SHIBATA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 36, n° 5, 1963, p. 525.
([10]) J. P. HOARE, *Electrochim. Acta*, 9, 1964, p. 599.
([11]) S. GILMAN, *J. Electroanal. Chem.*, 9, 1965, p. 276.
([12]) S. B. BRUMMER, J. I. FORD et M. J. TURNE, *J. Phys. Chem.*, 69, 1965, p. 3424.
([13]) J. P. HOARE, *J. Electroanal. Chem.*, 12, 1966, p. 260.
([14]) T. BIEGLER, *J. Electrochem. Soc.*, 114, 1967, p. 1261.
([15]) T. BIEGLER, *J. Electrochem. Soc.*, 116, n° 8, 1969, p. 1131.
([16]) F. CHAO, M. COSTA et A. TADJEDDINE, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 821.
([17]) M. COSTA, *Coll. C. N. R. S.*, Bellevue, 9 décembre 1971.
([18]) A. HAMELIN et M. SOTTO, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 609.
([19]) A. HAMELIN et G. VALETTE, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1020.
([20]) G. VALETTE et A. HAMELIN, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 602.
([21]) G. VALETTE, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 320.
([22]) A. HAMELIN et P. DECHY, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1450.
([23]) A. HAMELIN et J.-P. BELLIER (à paraître).

Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S., 1, place Aristide-Briand, 92-Bellevue, Hauts-de-Seine.

ÉLECTROCHIMIE. — *Complément au diagramme d'équilibre potentiel-pH du magnésium : équilibres faisant intervenir les ions hydrures* H^-. Note (*) de M. **Georges Gabriel Perrault**, présentée par M. Georges Champetier.

On apporte un complément au diagramme potentiel-pH du magnésium en considérant les équilibres dans lesquels interviennent les hydrures de magnésium et l'ion hydrure H^-.

Dans une Note précédente [1], nous avons repris l'étude du diagramme potentiel-pH du magnésium en solution aqueuse, en faisant intervenir les hydrures de magnésium. Toutefois, nous avons limité les équilibres dans lesquels ces hydrures étaient considérés, à ceux qui mettaient en jeu soit les ions hydrogène H^+, soit les molécules H_2. Nous compléterons ce diagramme en considérant ici les équilibres mettant en jeu les ions hydrures H^-. En effet, il y a lieu de considérer ces ions car les potentiels mesurés expérimentalement pour les électrodes de magnésium au contact avec des solutions aqueuses, se situent dans une zone de potentiel où les ions hydrures sont normalement formés dans l'eau au détriment des ions hydrogène ou des ions hydroxyle suivant l'ensemble des réactions (*b*).

$$(b)\qquad \left\{\begin{array}{l} H^- = H^+ + 2\,e^-, \\ H^- + H_2O = OH^- + 2\,H^+ + 2\,e^-; \end{array}\right.$$

$$E_0 = -\,1{,}125\ \text{V/ENH}\ ([H^-] = 1); \qquad \frac{dE}{dpH} = -\,29{,}5\ \text{mV/u}.$$

Nous considérons donc les équilibres qui pourraient exister en présence des ions hydrures H^- entre les formes oxydées : hydroxyde de magnésium, ion magnésique, et réduites : monohydrure et dihydrure, du magnésium. Ne possédant aucune donnée thermodynamique sur l'ion magnésieux, nous sommes conduit, une nouvelle fois, à ne pas en tenir compte.

Équilibres du dihydrure MgH_2 :

avec l'hydroxyde $Mg(OH)_2$:

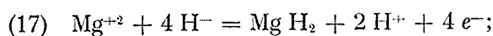
$$(15)\quad Mg(OH)_2 + 4\,H^- = MgH_2 + 2\,H_2O + 4\,e^-;$$

$$E_0 = -\,1{,}412\ \text{V/ENH}\ ([H^-] = 1); \qquad \frac{dE}{dpH} = 0{,}0.$$

$$(16)\quad Mg(OH)_2 + 4\,H^- = MgH_2 + H_2 + 2\,OH^- + 2\,e^-;$$

$$E_0 = -\,1{,}996\ \text{V/ENH}\ ([H^-] = 1); \qquad \frac{dE}{dpH} = +\,59\ \text{mV/u};$$

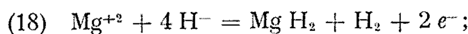
avec l'ion magnésique Mg^{+2} :



(17) $Mg^{+2} + 4\,H^- = Mg\,H_2 + 2\,H^+ + 4\,e^-$;

$$E_0 = -\,1,161 \text{ V/ENH } ([H^-] = 1, [Mg^{+2}] = 1);$$

$$\frac{dE}{dpH} = -\,29,5 \text{ mV/u}$$

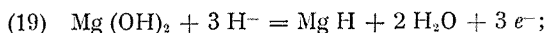


(18) $Mg^{+2} + 4\,H^- = Mg\,H_2 + H_2 + 2\,e^-$;

$$E_0 = -\,2,321 \text{ V/ENH } ([H^-] = 1, [Mg^{+2}] = 1); \qquad \frac{dE}{dpH} = 0,0.$$

Équilibres du monohydrure MgH :

avec l'hydroxyde $Mg\,(OH)_2$:



(19) $Mg\,(OH)_2 + 3\,H^- = Mg\,H + 2\,H_2O + 3\,e^-$;

$$E_0 = -\,0,518 \text{ V/ENH } ([H^-] = 1); \qquad \frac{dE}{dpH} = 0,0.$$



(20) $Mg\,(OH)_2 + 3\,H^- = Mg\,H + H_2 + 2\,OH^- + e^-$;

$$E_0 = +\,0,094 \text{ V/ENH } ([H^-] = 1);$$

$$\frac{dE}{dpH} = +\,118 \text{ mV/u};$$

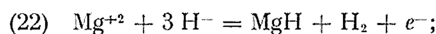
avec l'ion magnésique Mg^{+2} :



(21) $Mg^{+2} + 3\,H^- = Mg\,H + 2\,H^+ + 3\,e^-$;

$$E_0 = -\,0,184 \text{ V/ENH } ([H^-] = 1, [Mg^{+2}] = 1);$$

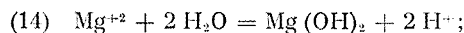
$$\frac{dE}{dpH} = -\,40 \text{ mV/u};$$



(22) $Mg^{+2} + 3\,H^- = MgH + H_2 + e^-$;

$$E_0 = -\,0,552 \text{ V/ENH } ([H^-] = 1, [Mg^{+2}] = 1); \qquad \frac{dE}{dpH} = 0,0.$$

La réaction d'hydrolyse de l'ion magnésique étant également à considérer :



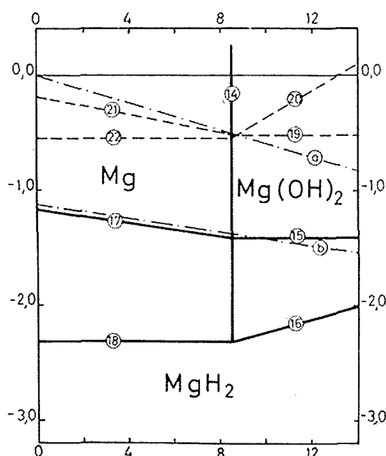
(14) $Mg^{+2} + 2\,H_2O = Mg\,(OH)_2 + 2\,H^+$;

$$\log\,[Mg^{+2}] = 16,95 - 2 \text{ pH}.$$

Sur la figure, nous avons représenté les équations pour les valeurs des concentrations en ions magnésiques et hydrures, égales à l'unité. Il faut noter que la numérotation des équilibres reprend et prolonge celle utilisée dans la Note précédente (1), les lignes en traits épais représentant les équilibres du dihydrure. Il est nécessaire de faire remarquer que plusieurs de ces équilibres sont indépendants du pH et que dans l'ensemble ils sont fortement dépendants de la concentration en ions hydrures alors que peu sensibles à celle de l'ion magnésique.

Il faut remarquer également que les mesures expérimentales de potentiel donnent des valeurs, dépendant fortement de la composition de la solution électrolytique, généralement comprise entre — 1,0 et — 2,0 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène. Dans ces conditions, on

voit qu'il est d'ores et déjà possible d'éliminer le monohydrure comme pouvant avoir une intervention déterminante sur les équilibres, les valeurs calculées pour les potentiels d'équilibres des réactions dans lesquelles ce composé intervient étant en général très supérieures à — 1,0 V. D'autre part, son instabilité thermodynamique absolue établie en considérant la disjonction des différents domaines de stabilité possible, rend cette élimination encore plus raisonnable.



Par contre, une intervention des équilibres faisant intervenir l'hydrogène moléculaire H_2 est à prévoir en milieu acide actif lorsque le dégagement d'hydrogène gazeux dû à la corrosion du métal est important. On constate d'ailleurs expérimentalement des valeurs de potentiel plus négatives dès qu'il y a apparition du dégagement d'hydrogène sur l'électrode.

Les mesures expérimentales du potentiel d'équilibre de l'électrode de magnésium au contact de solution électrolytique de nature et composition variées pourront permettre de déterminer lesquels des équilibres thermodynamiquement possibles se produisent vraisemblablement à l'électrode et imposent le potentiel d'équilibre de celle-ci. Des mesures en présence d'hydrogène devraient en particulier permettre de déterminer l'importance de l'intervention des équilibres mettant en jeu l'hydrogène moléculaire.

(*) Séance du 13 mars 1972.

(¹) G. G. PERRAULT, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1711.

Laboratoire d'Électrolyse,
C. N. R. S.,
1, place Aristide-Briand,
92-Bellevue,
Hauts-de-Seine.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Préparation d'un oligomère « vivant » de l'α-méthylstyrène en présence de baryum.* Note (*) de Mme **Lydia Christmann-Lamande**, MM. **Richard Nuffer** et **Bernard François**, présentée par M. Georges Champetier.

Par réaction de l'α-méthylstyrène sur du baryum finement divisé, en suspension dans le THF, nous avons obtenu un oligomère « vivant » soluble. Ce dérivé présente un pic d'absorption dont le maximum est situé à 343 nm. Il constitue un excellent amorceur de la polymérisation anionique.

Nous avons précédemment décrit une technique de préparation de dérivés organométalliques à partir de poudres finement divisées dans des conditions de haute pureté ([1]). Cette méthode nous a notamment permis d'améliorer le rendement de la préparation du dimère dicarbanionique formé par le diphényl-1.1 éthylène, en présence de baryum, dans le tétrahydrofuranne (THF). Ce dérivé amorce la polymérisation des diènes et de nombreux monomères vinyliques, toutefois les vitesses d'amorçage restent faibles. Dans le but d'obtenir un meilleur promoteur de polymérisation anionique associé à un cation baryum, nous avons fait réagir de l'α-méthylstyrène sur du baryum dans le THF. On sait que dans le cas des métaux alcalins on obtient rapidement un oligomère dicarbanionique qui, selon les conditions expérimentales, est un tétramère ou un dimère ([2]). Ce dérivé est un excellent amorceur de polymérisation.

Technique expérimentale. — Pour obtenir le métal sous forme de poudre fine, nous utilisons l'appareillage que nous avons décrit dans le précédent article. Toutefois nous recueillons la poudre à l'état sec dans un appareil en verre comportant un filtre en verre fritté et équipé de sorties munies de joints fragiles. Cet ensemble peut être soigneusement purifié par chauffage des parois, sous le vide d'une pompe à diffusion. L'argon qui est utilisé pour entraîner les vapeurs métalliques est recyclé grâce à une pompe à membrane (*fig.* 1). Une fois la quantité de métal nécessaire déposée sur le filtre, l'appareil est mis sous vide poussé, et l'ampoule qui contient le métal est scellée.

L'α-méthylstyrène est séché sur hydrure de calcium, filtré, puis prépolymérisé sur sodium dans un appareil scellé jusqu'à l'obtention d'une couleur rouge intense. Il est alors distillé dans des ampoules munies de joints fragiles qui sont scellées. Nous avons remarqué, au cours d'un travail précédent, que la mise en contact du THF avec la poudre de baryum finement divisée provoque une réaction violente qui entraîne l'oxydation partielle du métal. Nous avons donc introduit successivement sur le métal l'α-méthylstyrène puis le THF. La suspension obtenue est alors

agitée à température ordinaire. Au bout de quelques minutes, la couleur rose du dérivé organométallique devient visible.

Malgré la grande surface métallique utilisée, la vitesse de formation de ce composé est beaucoup plus faible que dans le cas des métaux alcalins. A titre d'exemple, si nous mettons en présence 3 g de baryum divisé, et 100 cm^3 d'une solution contenant 3.10^{-1} mol/l d'α-méthylstyrène dans le THF, la concentration en carbanion obtenue au bout de 8 jours est de 3.10^{-3} mol/l.

La solution du dérivé est filtrée, évaporée rapidement sous vide poussé, de façon à éliminer l'excès de monomère. Le dérivé rouge est redissous

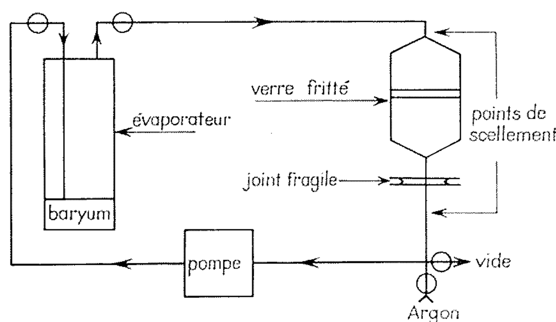


Fig. 1. — Shéma de l'appareil servant à préparer le baryum divisé.

dans le THF ou le cyclohexane; il est très soluble dans le premier de ces solvants et peut être concentré sans l'apparition d'aucune précipitation. Il n'est donc pas possible de le séparer d'éventuels composés alcalins, pouvant exister à l'état de traces dans la solution, en jouant sur les différences de solubilité, comme nous l'avons fait dans le cas du diphényl-1.1 éthylène. Les risques de la présence de telles impuretés sont faibles, puisque le métal utilisé dans la réaction provient d'un évaporateur qui permet d'éliminer par distillation les traces de métaux alcalins plus volatils.

Caractérisation du dérivé par spectroscopie ultraviolette. — Le spectre d'absorption du dérivé dans le THF à 25°C est reproduit sur la figure 2. Il présente un maximum à 343 nm et pour des concentrations supérieures à 10^{-3} mol/l son intensité n'évolue pas avec le temps de manière sensible.

Nous avons également déterminé le spectre d'absorption de ce dérivé en solution dans le cyclohexane, pour connaître l'influence des propriétés du solvant. Le maximum d'absorption est situé à 341 nm, valeur voisine de celle qui a été déterminée dans le THF.

Ces longueurs d'onde d'absorption sont très proches de celles des dérivés homologues alcalins, qui sont situées à 340 nm, quel que soit le cation.

L'étude spectroscopique comparée ne peut donc constituer une preuve de la pureté du dérivé organobarique.

Dans le but de confirmer la nature du cation, nous avons préparé à partir de ce composé, un radical-ion dérivé de la benzophénone, dont on sait que le maximum d'absorption dépend fortement de la nature du cation. La réaction est instantanée et la solution bleue présente un maximum d'absorption à 633 nm. Cette valeur est voisine de celle qui a été déter-

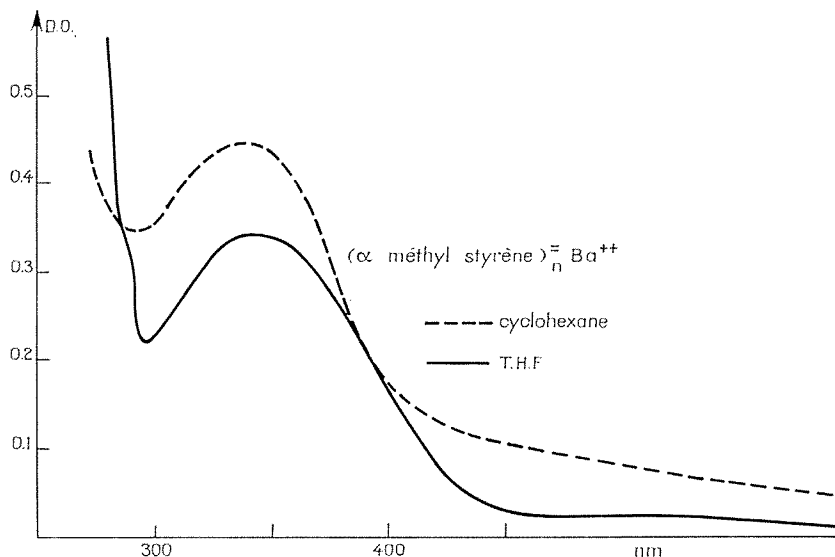


Fig. 2. — Spectre d'absorption de l'oligomère vivant de l'α-méthylstyrène associé à un cation baryum en solution dans le THF (———) et dans le cyclohexane (----).

minée par Weissmann ([3]). On peut en outre remarquer que le spectre obtenu ne présente pas d'épaulement, à aucune des longueurs d'onde d'absorption caractéristique des cations alcalins (sodium : 660 nm; potassium : 681 nm).

Les solutions d'oligomère vivant obtenues nous ont servi à amorcer la polymérisation du styrène, du butadiène et de l'isoprène. Les premiers résultats indiquent que l'amorçage est très rapide. Par ailleurs les carbanions ainsi obtenus présentent les mêmes longueurs d'absorption que ceux que nous avons préparés grâce au diphényl-1.1 éthylène baryum. En particulier le spectre enregistré lors de l'amorçage de la polymérisation du styrène présente un maximum à 360 nm dans le THF à 25°C. Cette valeur est nettement différente de celle qui a été déterminée dans le cas des métaux alcalins (lithium : 337 nm; sodium : 342 nm; potassium : 343 nm).

L'oligomère « vivant » de l'α-méthylstyrène associé à un cation baryum dont nous décrivons la préparation semble donc être le premier promoteur

de polymérisation très réactif dérivé des métaux alcalino-terreux, et utilisable dans des conditions identiques à celles des polymérisations anioniques classiques, amorcées en milieu polaire par des dérivés alcalins.

(*) Séance du 21 février 1972.

([1]) L. CHRISTMANN-LAMANDE et B. FRANÇOIS, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1881.

([2]) M. SZWARC, *Carbanion, living polymers and electron transfer process*, Interscience Publishers, 1968.

([3]) N. HIROTA et S. I. WEISSMANN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 2538.

Centre de Recherches
sur les Macromolécules,
C. N. R. S.,
6, rue Boussingault,
67-Strasbourg,
Bas-Rhin.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polymérisation cationique des diméthyl-1.1 et diméthyl-2.3 indènes.* Note (*) de MM. **Alain-Georges Heilbrunn** et **Ernest Maréchal**, présentée par M. Georges Champetier.

La polymérisation cationique des diméthyl-1.1 et diméthyl-2.3 indènes a été étudiée à l'aide de la résonance magnétique nucléaire. Des phénomènes d'isomérisation sont mis en évidence.

A l'origine, cette étude avait pour but de nous aider à exploiter les spectres de résonance magnétique nucléaire de polyindènes préparés par amorçage avec des systèmes complexes ([1]). Le diméthyl-1.1 indène avait immédiatement retenu notre attention, d'une part, par la simplicité de son spectre RMN, d'autre part, parce que, comme l'indique l'étude des modèles moléculaires, les deux groupes méthyles ont toute chance d'être stéréosensibles. Enfin, la synthèse de ce monomère, isolé d'abord par Bosch ([2]), a été rendue très aisée par les travaux de Belliard ([3]).

Des études préliminaires de polymérisation n'ayant permis d'obtenir que des polymères de très faibles masses molaires, nous en avions conclu à une gène stérique due au deux CH_3 en 1. Cependant, l'examen des modèles moléculaires nous a amenés à infirmer cette hypothèse et à approfondir l'étude de polymérisation.

1. Polymérisaton cationique du diméthyl-1.1 indène. — Nous avons tout d'abord étudié, à l'aide de modèles moléculaires, les possibilités de croissance d'une chaîne de poly(diméthyl-1.1 indène). Deux cas ont été distingués : polymérisation *cis* : les protons en 2 et 3 basculent du même côté du plan de la molécule; polymérisation *trans* : les deux mêmes protons basculent chacun d'un côté du plan de la molécule. Cette étude a montré qu'aucun encombrement stérique ne limite la polymérisation et que la polymérisation *cis* doit permettre l'enchaînement d'au moins cinq motifs.

Les principaux résultats expérimentaux sont résumés dans le tableau I dans lequel [M] et [A] sont respectivement des concentrations en amorceur

Tableau I

Solvant	Amorceurs	[A]	[M]	θ (°C)	*t*	R %	$\overline{M}$
CH_2Cl_2 ([a])...	$TiCl_4$; $SbCl_5$; $SnCl_4$	0,05	0,4	—65 ou 20	0,2 à 24	0	–
CH_2Cl_2 ([b])...	VCl_4; $TiCl_4$; $SbCl_5$	0,25	1,2	20	2	15	770 ± 70

([a]) Résultats identiques avec d'autres solvants; si $t = 24$ on obtient avec $SbCl_5$ un polymère précipitable par le méthanol (R = 14; M = 800); dans tous les cas, il y a une coloration intense et un important dégagement de chaleur.

([b]) Avec $SnCl_4$ ou BF_3, $(CH_3)_2O$: R = 0. Tous les polymères obtenus sont blancs, très fluorescents et donnent des solutions colorées.

et monomère, θ la température en degrés centigrades, t la durée de polymérisation en heures. R % est le rendement en polymère précipité par méthanol et $[\eta]$ sa viscosité intrinsèque en $100\ ml.g^{-1}$.

2. POLYMÉRISATION CATIONIQUE DU DIMÉTHYL-2.3 INDÈNE. — Comme pour le monomère précédent, une étude préalable des possibilités d'enchaînement des motifs a été faite à l'aide de modèles moléculaires. Dans le cas d'une polymérisation *cis* (les deux CH_3 basculent du même côté du plan de la molécule) il est difficile d'enchaîner plus de cinq motifs et le polymère est extrêmement tendu; dans le cas d'une polymérisation *trans*, quelle que soit la régularité spaciale de la macromolécule, l'enchaînement est possible; il semble cependant que la forme isotactique soit la moins tendue.

Les résultats expérimentaux sont résumés dans le tableau II.

TABLEAU II

Solvant	Amorceurs	[A]	[M]	θ (°C)	t	R %	$\overline{M}$
CH_2Cl_2.....	$TiCl_4$; $SbCl_5$; BF_3, $O(CH_3)_2$	0,2	1,2	—65	24	30	750 ± 80
	$TiCl_4$	0,2	1,2	20	24	30	750 ± 80 (^{a})
	$SbCl_5$					15	780 ± 80
	BF_3, $O(CH_3)_2$					0	–

(^{a}) Plus des oligomères de masse 180 ± 25.

3. ÉTUDE A L'AIDE DE LA RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE DU COMPORTEMENT DES DEUX MONOMÈRES PRÉCÉDENTS EN PRÉSENCE D'AMORCEUR. — Nous nous contenterons de dire comment ont évolué ces spectres et quelles conclusions on peut tirer de cette évolution. Le solvant est toujours CH_2Cl_2. Dans tout ce qui suit D_{23} et D_{11} désignent respectivement les diméthyl-2.3 et -1.1 indènes, $TiCl_4$ est représenté par A.

1° D_{23} (1,5 mole.l^{-1}) + A (0,15 mole.l^{-1}) à — 40°C (conditions de polymérisation) : On observe une coloration bleue intense dès que le mélange est effectué; au bout de 100 mn, le spectre est inchangé; au bout de 24 h, 90 % du monomère sont restés intacts.

2° D_{23} (1,5 mole.l^{-1}) + A (1,5 mole.l^{-1}) à — 40°C. Coloration bleue intense dès le début. Au bout de 24 h, le spectre RMN est identique à celui de 1; le spectre infrarouge présente de très grandes analogies avec celui du diméthyl-1.2 indane pur.

3° D_{23} (1,5 mole.l^{-1}) + A (1,05 mole.l^{-1}) à 20°C. Dès le début, coloration bleue intense. Après 100 mn, le spectre RMN commence à évoluer; il se décompose en deux spectres : celui du diméthyl-1.2 indane enregistré en présence de $TiCl_4$ (identité absolue) et celui du poly-(diméthyl-2.3 indène). L'intégration du spectre donne 30 % de D_{23} polymérisé. Ceci correspond aux résultats expérimentaux de polymérisation.

4° D_{11} (1,5 mole.l^{-1}) + A (0,15 mole.l^{-1}) à — 40°C (conditions de polymérisation). Dès le mélange, coloration rouge intense. Début d'évolution du spectre RMN au bout de 100 mn. Au bout de 24 h, l'analyse du spectre montre que la solution renferme : D_{11} (40 %); D_{23} (20 %); poly (D_{11}) (40 %).

5° D_{11} (1,5 mole.l^{-1}) + A (1,5 mole.l^{-1}) à — 40°C. Dès le début, coloration rouge intense. On observe les mêmes phénomènes qu'à l'alinéa 4° mais plus atténués. Un dosage approximatif donne, au bout de 24 h, D_{11} (> 60 %); $D_{2,3}$ (< 10 %); poly-Di_{11} (30 %).

6° D_{11} (1,5 mole.l^{-1}) + A (0,15 mole.l^{-1}) à 20°C. Dès le début, coloration rouge intense. Au bout de 10 mn, une évolution a commencé; elle correspond à la composition suivante : D_{11} (90 %); $D_{2,3}$ (5 %); polymère (5 %). Au bout de 24 h, le spectre est totalement transformé; cependant, il est à peu près impossible de l'analyser par suite de la superposition des pics. On peut seulement conclure que le tout monomère a disparu.

7° D_{11} (1,5 mole.l^{-1}) + A (1, 5 mole.l^{-1}) à 20°C. Dès le début, coloration rouge extrêmement intense. Évolution au bout de 10 mn. En plus du polymère (40 %) il est possible de mettre en évidence la formation d'un complexe entre le D_{11} et l'amorceur (10 %). Le reste du monomère est inchangé. Ces chiffres sont valables au bout de 24 h.

Sans pouvoir donner d'interprétation de ces phénomènes, nous pouvons conclure de cette étude qu'en présence de $TiCl_4$, le diméthyl-2.3 indène évolue partiellement en diméthyl-2.3 indane et le diméthyl-1.1 en dyméthyl-2.3 indène. En plus, une partie des monomères de départ est polymérisée.

(*) Séance du 21 février 1972.

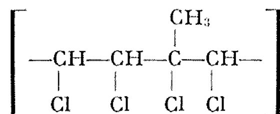
(1) A. G. Heilbrunn et E. Maréchal, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
(2) A. Bosch et R. K. Braun, *Can. J. Chem.*, 42, 1964, p. 1718.
(3) P. Belliard, *Thèse*, Rouen, 1971.

Institut National Supérieur
de Chimie industrielle
et Institut Scientifique
de Haute Normandie,
B. P. n° 8,
76-*Mont-Saint-Aignan,*
Seine-Maritime.

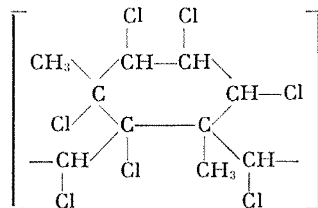
CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Aspect de la dégradation de films de caoutchouc chloré par la lumière ultraviolette solaire, en présence d'oxygène atmosphérique.* Note (*) de MM. Henri Valot et Claude Moré, présentée par M. Georges Champetier.

La dégradation photochimique du caoutchouc chloré se manifeste, d'une part, par une diminution de la masse moléculaire moyenne en nombre d'autant plus importante que celle-ci est initialement plus faible, d'autre part par la formation de produits colorés de faible masse moléculaire. Aucune fonction oxygénée n'est décelable sur la macromolécule dans l'état actuel des expériences. Il semble que la dégradation se produise à partir des extrémités des chaînes du polymère.

Le caoutchouc chloré, résultant de l'addition et de la substitution de chlore sur du caoutchouc naturel dissous dans le tétrachlorure de carbone peut être considéré, d'après les travaux de nombreux chercheurs, notamment ceux de Blomfield ([1]) et de Farmer ([2]), comme un copolymère composé de deux types de motifs, l'un linéaire (I), l'autre résultant d'une cyclisation mettant en jeu la réactivité α-méthylénique au cours de la réaction de substitution (II).



(I)



(II)

Les principaux résultats de notre étude, rapportés ci-après, concernent le comportement physicochimique (évolution de la masse moléculaire moyenne en nombre, rendement quantique moyen apparent des réactions de scission, évolution de la répartition des masses moléculaires) et chimique du caoutchouc chloré lorsqu'il est exposé, en présence d'oxygène atmosphérique, aux radiations ultraviolettes issues d'une lampe à vapeur de mercure moyenne pression (« Philips » type 93-110 E-Hg 0,9 A). La lumière émise est filtrée de manière à éliminer les radiations de longueurs d'onde inférieures à 290 nm qui sont absentes dans le spectre de la lumière solaire telle qu'elle parvient au niveau du sol dans des conditions atmosphériques normales (filtre « MTO Specivex » J 310 *a*). L'échantillon, sous forme de film, est placé à 13 cm de l'axe de la lampe.

Dans de telles conditions, les radiations actives sur les réactions de dégradation sont : 302, 366, 405 et 435 nm.

L'énergie absorbée par le film pour ces longueurs d'onde a été mesurée. Il est possible de déterminer par actinométrie au ferrioxalate de potassium [méthode de Parker ([3]), ([4])] le flux de photons émis par la radiation 366 nm. De cette donnée il est facile de remonter au flux total des raies considérées par le jeu de leurs intensités relatives.

La transmission du film pour ces diverses longueurs d'onde permet d'évaluer la quantité totale d'énergie absorbée.

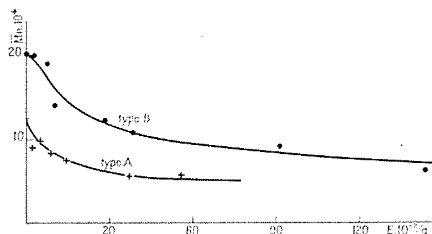


Fig. 1

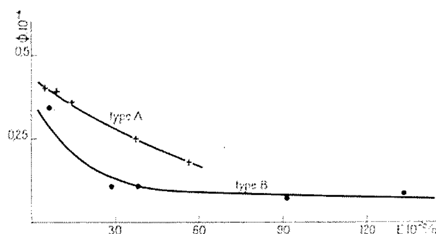


Fig. 2

Deux échantillons de caoutchouc chloré de même origine industrielle, soigneusement purifiés par dissolutions répétées dans le benzène, suivies de reprécipitations dans le méthanol, ont été étudiés. Ils diffèrent par leur masse moléculaire moyenne en nombre (osmométrie dans le toluène) :

Type A : $M_n \simeq 125\,000$,
» B : $M_n \simeq 200\,000$.

Les évolutions de la masse moléculaire moyenne en nombre des échantillons du polymère irradié et d'un rendement quantique moyen apparent des réactions de scission ont été suivies.

Ce dernier est représenté par l'expression

$$(\overline{M}_{n\,(\mathrm{irr})}^{-1} - \overline{M}_{n\,(\mathrm{in})}^{-1})\,E^{-1},$$

dans laquelle : $\overline{M}_{n\,(\mathrm{irr})}$, masse moléculaire moyenne en nombre après irradiation; $\overline{M}_{n\,(\mathrm{in})}$, masse moléculaire moyenne en nombre avant irradiation; E, nombre de photons-grammes absorbés.

Lorsque la quantité d'énergie lumineuse globale absorbée croît, la masse moléculaire moyenne en nombre décroît, d'une manière assez rapide au début, puis se stabilise à une valeur sensiblement moitié de sa valeur initiale. La figure 1 illustre cette évolution pour chacun des deux types de caoutchouc chloré étudiés.

Aucune fraction insoluble n'apparaît. La macromolécule n'est donc le siège que de réactions de scission.

Le rendement quantique moyen apparent de ce phénomène de photolyse pour le polymère de type B ($\overline{M}_n \simeq 200\,000$) diminue de moitié dans un premier temps pour rester pratiquement constant par la suite (*fig.* 2).

Pour le polymère de type A, de plus faible masse moléculaire moyenne ($\overline{M}_n \simeq 125\,000$), le rendement quantique, plus élevé, évolue d'une manière analogue, toutes choses égales par ailleurs. Ainsi le caoutchouc chloré est d'autant plus sensible à la photodégradation que sa masse moléculaire moyenne en nombre est plus faible.

L'étude de l'évolution de la répartition des masses moléculaires a été réalisée point par point, par filtration sur une colonne de Celite ($l = 1$ m; $d = 3$ cm; surface spécifique : 15 m^2/g; granulométrie : 60-120 μm), la masse moléculaire moyenne de chaque fraction étant mesurée par osmométrie à 37° dans le toluène. Cette répartition, qui évolue progressivement vers les faibles masses, reste très serrée autour de la masse moléculaire moyenne en nombre, en se déplaçant d'une manière quasi homothétique.

Au cours de l'irradiation par la lumière du proche ultraviolet, le caoutchouc chloré est l'objet de transformations chimiques. La spectrophotométrie infrarouge des films par transmission montre l'apparition de doubles liaisons, en particulier conjuguées (1650 cm^{-1}) ainsi qu'alléniques (1050 et 1970 cm^{-1}). Il se forme aussi des peroxydes (1820 cm^{-1}) et des acides aliphatiques α-halogénés (1730 cm^{-1}).

Lorsque le film, après exposition, est dissous dans du tétrachlorure de carbone et que cette solution est reprécipitée dans du méthanol, on obtient une fraction macromoléculaire dont le spectre d'absorption infrarouge est pratiquement identique à celui du polymère de départ. La composition élémentaire a peu varié :

	C %	H %	Cl %
Polymère de départ............	33,22	3,45	63,72
» irradié purifié.........	32,05	3,35	64,48

ce qui peut être traduit en nombre relatif d'atomes de chacun des éléments présentés par :

	C	H	Cl
Polymère de départ............	268	350	179
» irradié purifié.........	267	340	181

à la précision de l'analyse élémentaire près, la composition des chaînes macromoléculaires est pratiquement la même, à l'exception peut-être de l'apparition d'une légère insaturation et d'une éventuelle addition sur ces doubles liaisons d'atomes de chlore et d'hydrogène provenant de la déshydrochloruration.

Des produits de faible masse moléculaire, fortement colorés, peuvent être isolés, en très faible quantité, de la phase méthanolique. Ces corps sont seuls responsables de la coloration brune du polymère. L'étude spectrophotométrique infrarouge de leur mélange révèle, outre la présence de fonctions chlorées, celle de fonctions carbonyliques ou carboxyliques, vraisemblablement conjuguées à des doubles liaisons.

A partir de ces observations, il est possible de proposer un processus général de dégradation photochimique du caoutchouc chloré par la lumière ultraviolette solaire :

1° déshydrochloruration avec formation de doubles liaisons isolées, conjuguées, ou éventuellement alléniques;

2° peroxydation, par l'oxygène de l'air, au voisinage de ces doubles liaisons;

3° coupure à la hauteur des fonctions peroxydiques.

Le fait qu'aucune fonction oxygénée décelable ne soit fixée sur la fraction macromoléculaire du film irradié fait penser que la dégradation se produit principalement à partir des extrémités des chaînes du polymère. Ceci expliquerait que les courbes de répartition des masses moléculaires se déplacent progressivement, d'une manière quasi homothétique vers les faibles masses.

Cette hypothèse se trouve corroborée par le fait que plus la masse moléculaire moyenne en nombre initiale est faible, entraînant un nombre plus élevé de « bouts » de chaînes, plus le polymère est sensible à la photodégradation.

Cependant, la masse moléculaire moyenne en nombre, après avoir décru rapidement, se stabilise. Il faut voir là l'effet des produits de dégradation, se comportant comme des agents protecteurs en faisant écran aux radiations.

(*) Séance du 28 février 1972.

(1) G. F. Bloomfield, *J. Chem. Soc.*, 1943, p. 289; *Rubber Chem. and Techn.*, 17, 1944, p. 759.
(2) E. H. Farmer, in *Advances in Colloïd Science*, New York, 1946, p. 304.
(3) C. A. Parker, *Proc. Roy. Soc.*, A, 220, 1953, p. 104.
(4) C. G. Hatchar et C. A. Parker, *Ibid.*, A, 235, 1956, p. 518.

Laboratoire
de Chimie macromoléculaire appliquée
du C. N. R. S.,
2-8, rue Henry-Dunant,
94-Thiais,
Val-de-Marne.

CHIMIE STRUCTURALE. — *Intensité de la bande d'absorption* ν_{NH} *dans quelques spirophosphorannes.* Note (*) de Mme **Raymonde Mathis** et M. **Ramon Burgada**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les intensités de cette bande dans les spirophosphorannes sont élevées (0,5 à 1,5.10^7 mol^{-1} .cm) et les largeurs à mi-hauteur faibles. Ceci indique un caractère sp^2 marqué des atomes d'azote et peut s'interpréter en termes de conjugaison avec le phosphore. Le phénomène est intensifié quand le phosphore est lié par ailleurs avec un cycle oxygéné aromatique.

Nous avons étudié précédemment la variation dans les solvants de la fréquence ν_{NH} de quelques spirophosphorannes et l'anharmonicité $2\,\Delta_{1.2} = 2\,\nu_{0.1} - \nu_{0.2}$, dans CCl_4, de ce vibrateur (1); nous avons ensuite comparé l'abaissement de fréquence $\nu_{fréon} - \nu_{pyridine}$ et l'anharmonicité $\Delta\nu_{1.2}$ à la constante de couplage J_{P-H} et à la fréquence ν_{P-H} (2).

L'ensemble des résultats obtenus était cohérent et en faveur d'un état d'hybridation de l'atome d'azote voisin de sp^2, ce qui laisse au doublet libre (et pratiquement p) des atomes d'azote la possibilité d'utiliser les orbitales d vacantes de l'atome de phosphore central.

Il semblait intéressant de compléter ces mesures par celles de l'intensité $A_{0.1}$ et de la largeur à mi-hauteur $\Delta\nu_{1/2}$ de la bande d'absorption ν_{NH} de quelques-uns de ces composés. Nous avons effectué ces mesures pour 10 composés en solution dans le tétrachlorure de carbone anhydre. La faible solubilité de la plupart de ces composés conduit à utiliser des cuves longues (1 à 7 cm), et des concentrations de l'ordre de 10^{-3} mole/l; pour les composés (II), (V) et (X) suffisamment solubles, nous avons fait des mesures à l'aide de cuves longues, d'une part, et de cuves minces (0,02 à 0,2 et de concentrations de l'ordre de 10^{-1} à 10^{-2} cm.mole/l), d'autre part. Les résultats obtenus sont comparables.

Avec un spectrographe « Perkin-Elmer » (modèle 125) à double faisceau et fente programmée, le gain et la constante de temps étaient réglés de manière à suivre convenablement le profil de la courbe d'absorption (vitesse d'enregistrement lente et grand étalement du spectre). La largeur spectrale de la fente (1 cm^{-1} dans le domaine utilisé) et la symétrie des bandes étudiées permettent de calculer directement l'intensité intégrée à partir des caractéristiques de la bande à l'aide de la relation

$$A = \frac{l}{cl}\,\frac{\pi}{2}\,\mathrm{Log}\left(\frac{I_0}{I_{max}}\right)\Delta\nu_{1/2}$$

(c, concentration en moles/l; l, longueur de la cuve en cm; $\Delta\nu_{1/2}$ en cm^{-1}; A est exprimée en 10^7 $mole^{-1}$.cm).

Les résultats sont consignés dans le tableau qui permet la comparaison d'un certain nombre de grandeurs caractéristiques du groupement H—P—N—H dans ces composés.

TABLEAU

Composés	(^{a})	(^{b})	(^{c})	(^{d})	(^{e})	(^{f})
(I)	$0{,}48_7$ (4 mesures)	16,5	140	226	780	2 360 / 2 380
(II)	$0{,}57_5$ (12 mesures)	16	140	225	785	2 350 / 2 375
(III)	$0{,}58_4$ (11 mesures)	14,5	140	225	810	2 360 / 2 375
(IV)	$1{,}10_6$ (6 mesures)	12,5	137	324	833	2 395 / 2 435
(V) (4)	$1{,}53_3$ (7 mesures)	16	135	350	880	2 440 / 2 450
(VI)	$0{,}98_9$ (6 mesures)	17	142	164	732	2 300 / 2 360
(VII)	$1{,}02_8$ (6 mesures)	16	142	158	744	2 345 / 2 370
(VIII)	$1{,}10_9$ (6 mesures)	17	141	159	734	2 335 / 2 370
(IX)	$1{,}31_0$ (6 mesures)	18,75	142	174	785	2 335 / 2 360
(X)	$2{,}36_0$ (6 mesures)	15	136	333	829	2 405 / 2 450

(^{a}) $A_{0\text{-}1}$ (10^7 mole^{-1}.cm); (^{b}) $\Delta\nu_{1/2}$ (cm^{-1}); (^{c}) $2\Delta\nu_{1\text{-}2}$; (^{d}) $\nu_{CCl_4} - \nu_{pyridine}$; (^{e}) J_{P-H}; (^{f}) ν_{P-H}.

Le tableau appelle les remarques suivantes :

1° L'intensité $A_{0.1}$ (NH), dans less pirophosphorannes, a une valeur élevée. Ceci confirme ce que montrait déjà, pour ces composés, l'étude de la fréquence $\nu_{0.1}$ (NH) voisine de 3 500 cm^{-1} et sa variation dans les

solvants [1], à savoir un retour important du doublet de l'azote sur les orbitales *d* du phosphore.

2° la largeur de la bande à mi-hauteur $\Delta\nu_{1/2}$ est faible, ce qui est également caractéristique d'un groupement NH à proton acide ($\Delta\nu_{1/2} = 45$ pour la diéthylamine, 14 pour le pyrrole).

3° L'intensité observée pour les composés possédant deux groupements NH est approximativement le double de celle observée pour les composés isologues à un seul groupement NH. Dans le cas des composés de type $(O\varphi)(OR')P(S)-NHR$ et $(OR')P(S)(NHR)_2$, Nyquist [3] a observé un rapport de l'ordre de 1,25 au lieu de 2 et en a déduit un affaiblissement de l'acidité du proton (N) H quand deux groupements NH sont fixés à l'atome de phosphore. Dans le cas des spirophosphorannes ce phénomène doit être peu important. Il se manifeste légèrement sur les valeurs de $2\,\Delta\nu_{1\text{-}2}$ (141-142 au lieu de 140), mais n'est plus appréciable sur les mesures, moins précises, des intensités intégrées.

4° Les composés (IV), (V), (X) sont particulièrement intéressants. L'augmentation importante de l'intensité observée en passant de (I) à (IV), puis à (V) [et de (II) à (X)] est vraisemblablement due au fait que les doublets des atomes d'oxygène voisins du phosphore utilisent moins bien les orbitales *d* de celui-ci quand ils sont déjà conjugués avec un noyau benzénique, ce qui permet un meilleur retour du doublet des atomes d'azote sur ces orbitales *d*. La précision sur A est de l'ordre de 10 %.

5° Le tableau montre une très bonne cohérence entre les six grandeurs $2\,\Delta\nu_{1\text{-}2}$, $\nu_{CCl_4} - \nu_{pyridine}$, $\Delta\nu_{1/2}$, $A_{0\text{-}1}$, J_{P-H} et ν_{P-H} qui caractérisent le comportement électronique du motif H—P—N—H. L'augmentation de J_{P-H} et ν_{P-H}, consécutive à un changement de l'état d'hybridation de l'atome de phosphore a pour effet d'augmenter le caractère *s* de la liaison par laquelle les atomes P et H sont liés. Parallèlement cet accroissement se retrouve avec les quantités $A_{0\text{-}1}$, $\nu_{CCl_4} - \nu_{pyridine}$, alors que diminuent les grandeurs $2\Delta\nu_{1\text{-}2}$ et $\Delta\nu_{1/2}$, qui caractérisent les unes et les autres, une acidité plus grande du proton N (H) (c'est-à-dire un retour plus important du doublet de l'azote sur les orbitales *d* du phosphore).

(*) Séance du 6 mars 1972.

([1]) R. Mathis, R. Burgada et M. Sanchez, *Spectrochim. Acta*, 25 A, 1969, p. 1201.
([2]) R. Mathis, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1229.
([3]) R. A. Nyquist, *Spectrochim. Acta*, 19, 1963, p. 713.
([4]) R. Burgada, D. Bernard et C. Laurenço, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 419.

Mme R. M. :
Laboratoire de Chimie physique II,
Université Paul-Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31-*Toulouse, Haute-Garonne;*
R. B. :
Laboratoire de Synthèse organique,
Université Paris VI,
11, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris,* 5e.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Caractérisation des deux phases isotypes* « Mn_8Si_2C » *et* « Fe_8Si_2C ». Note (*) de MM. **Pierre Spinat, Jean-Pierre Sénateur, Robert Fruchart** et Mme **Paulette Herpin**, présentée par M. Jean Wyart.

Deux phases « ferromagnétiques » isotypes ont été caractérisées dans les diagrammes ternaires Mn-Si-C et Fe-Si-C, il s'agit de « Mn_8Si_2C » et « Fe_8Si_2C ».

De nombreuses publications existent sur le système Fe-Si-C signalant de nouvelles phases : Marles [1], Jack [2], Owen et Street [3], Vigneron [4],

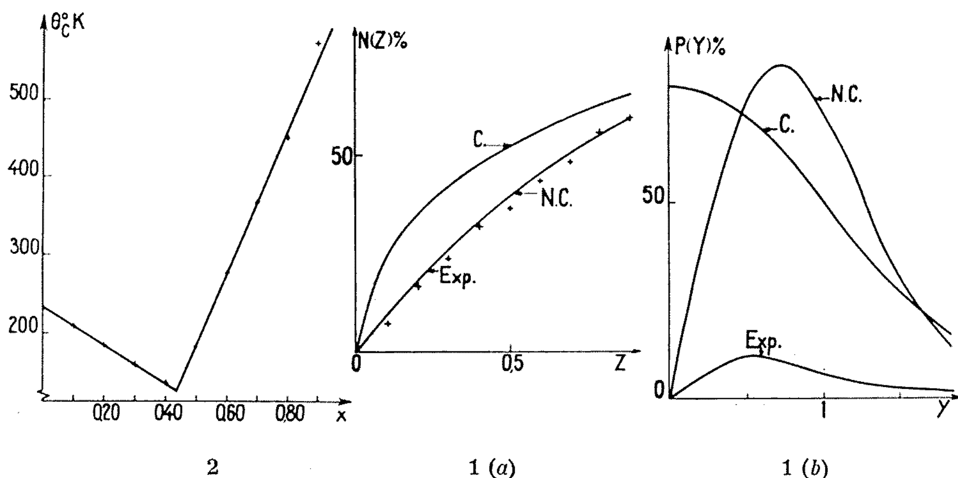
TABLEAU I

Indexation du cliché de diffraction de « Mn_8Si_2C ».

Indices	d obs. Å	d cal. Å	Int. rel.
0 1 0	5,6491	5,6462	tf
$\bar{1}$ 1 0	5,5530	5,5503	f
$\bar{1}$ 0 1	5,1362	5,1345	f(-)
0 $\bar{1}$ 1	4,8717	4,8708	tf
$\bar{1}$ 2 0	3,2452	3,2448	tf
$\bar{1}$ 1 3	3,0224	3,0222	f(+)
1 1 1	3,0038	3,0041	f(+)
$\bar{2}$ 1 2	2,8965	2,8969	tf
2 $\bar{1}$ 1	2,8867	2,8867	f
$\bar{1}$ 2 2	2,8311	2,8311	tf
0 $\bar{1}$ 3	2,8158	2,8158	f(+)
$\bar{2}$ 2 1	2,7824	2,7822	tf
2 0 0	2,7658	2,7658	tf
0 $\bar{2}$ 1	2,7055	2,7053	tf
1 0 3	2,6562	2,6560	f(-)
1 $\bar{2}$ 2	2,5957	2,5958	f
$\bar{2}$ 0 2	2,5675	2,5672	F(-)
$\bar{2}$ 1 3	2,4957	2,4962	tf
0 2 2	2,4580	2,4577	f(+)
0 0 4	2,4511	2,4512	tf
$\bar{1}$ 2 3	2,4196	2,4192	f(+)
$\bar{1}$ 1 4	2,3779	2,3785	tf
$\bar{1}$ 0 4	2,3664	2,3668	f
$\bar{2}$ 2 3	2,2923	2,2925	f
$\bar{2}$ 0 3	2,2739	2,2737	tf
0 1 4	2,2572	2,2572	F(-)
1 1 3]	2,2163	2,2164	F(-)
1 $\bar{2}$ 3]		2,2015	tf
0 2 3	2,1478	2,1476	f
1 0 4	2,1530	2,1534	F(+)
$\bar{1}$ 3 0	2,1307	2,1309	F(+)
1 $\bar{1}$ 4]		2,1271	F
1 2 0]	2,1264	2,1256	F(+)
0 $\bar{2}$ 3]		2,1254	
$\bar{2}$ 3 1]	2,1195	2,1202	F(+)
$\bar{2}$ 1 4]		2,1194	
$\bar{2}$ 3 0	2,1147	2,1152	f
$\bar{3}$ 2 1]		2,1116	
$\bar{1}$ 3 1]	2,1098	2,1113	F
2 $\bar{1}$ 3]		2,1101	
2 1 0]		2,1069	
$\bar{3}$ 1 1]	2,1066	2,1068	F(+)
$\bar{2}$ $\bar{1}$ 1]		2,1047	f
$\bar{1}$ $\bar{2}$ 1	2,0969	2,0973	m
$\bar{3}$ 2 0	2,0844	2,0848	F(+)
$\bar{3}$ 1 0	2,0815	2,0818	F
1 2 1	2,0579	2,0579	m(+)
$\bar{3}$ 2 2	2,0441	2,0444	F
$\bar{3}$ 1 2	2,0379	2,0384	m(-)

Indices	d obs. Å	d cal. Å	Int. rel.
1 $\bar{1}$ 4	2,0280	2,0287	F
2 $\bar{3}$ 1	2,0185	2,0189	m(+)
$\bar{2}$ $\bar{1}$ 2	2,0116	2,0120	f(+)
$\bar{1}$ 3 2	2,0028	2,0030	F(-)
$\bar{2}$ 2 4	1,9917	1,9919	F
1 $\bar{2}$ 2	1,9852	1,9856	F
2 $\bar{2}$ 3	1,9738	1,9739	F
$\bar{1}$ 1 5	1,9428	1,9431	m(+)
$\bar{1}$ 0 5	1,9351	1,9354	m(+)
1 2 2	1,9170	1,9184	tf
$\bar{3}$ 2 3	1,9065	1,9067	m
$\bar{3}$ 1 3	1,9003	1,9005	f
1 1 4	1,8857	1,8859	tf
$\bar{2}$ 3 3	1,8804	1,8805	tf
2 1 2	1,8675	1,8675	F
2 $\bar{3}$ 2	1,8631	1,8634	F
0 2 4]		1,8606	
$\bar{3}$ 0 1]	1,8607	1,8599	F
$\bar{2}$ $\bar{1}$ 3]		1,8598	tf
0 $\bar{1}$ 5	1,8460	1,8464	m(+)
0 $\bar{3}$ 1	1,8447	1,8447	m
$\bar{1}$ 3 3]	1,8412	1,8412	f(+)
0 $\bar{2}$ 4]		1,8413	
$\bar{3}$ 3 2	1,8238	1,8240	m(+)
$\bar{1}$ $\bar{2}$ 3	1,8203	1,8204	tf
3 $\bar{1}$ 2]	1,8135	1,8137	F(-)
3 $\bar{2}$ 2]		1,8134	
2 1 4	1,8014	1,8016	tf
1 0 5	1,7720	1,7720	f
$\bar{3}$ 0 1	1,7677	1,7678	m
$\bar{1}$ 2 5	1,7528	1,7528	tf
0 $\bar{3}$ 2	1,7506	1,7509	tf
1 2 3	1,7461	1,7458	tf
$\bar{3}$ 2 4	1,7359	1,7364	m(-)
$\bar{2}$ 2 5	1,7287	1,7288	m(-)
$\bar{2}$ 2 4	1,7134	1,7137	f(+)
$\bar{3}$ 0 3	1,7113	1,7115	m(+)
2 1 3	1,6937	1,6936	tf
2 $\bar{3}$ 3	1,6866	1,6868	m(-)
3 0 2	1,6515	1,6515	f(-)
$\bar{1}$ 2 4	1,6432	1,6436	m(-)
2 2 0]		1,6168	
$\bar{2}$ $\bar{2}$ 1]	1,6140	1,6150	f
$\bar{4}$ 2 1]		1,6123	
$\bar{2}$ 2 1	1,5763	1,5762	f
$\bar{3}$ 2 5]	1,5632	1,5635	m(-)
$\bar{2}$ 1 6]		1,5631	
3 1 5	1,5584	1,5587	f

mais leur instabilité thermique avait rendu impossible jusqu'à ce jour leur identification. L'étude du diagramme Mn-Si-C ([5]) a permis de mettre en évidence entre autre, un composé admettant en première approximation la formule Mn_9Si_2C. Cette phase, stable, bien cristallisée, présente des écarts de composition et accepte une large substitution du manganèse par le fer. Nous nous sommes attachés à la caractériser avec précision tant au point de vue chimique que cristallographique.



2 1 (*a*) 1 (*b*)

Fig. 1 *a*. — Courbes de Howells, Philips et Rogers.

Fig. 1 *b*. — Courbes de Ramachandran.

Fig. 2. — Variation du point de Curie de « $(Mn_{1-x}, Fe_x)_8Si_2C$ ».

Les préparations ont été effectuées à 950°C par diffusion thermique dans l'état solide en ampoule de silice vide d'air, à partir du mélange d'éléments de haute pureté pris à l'état pulvérulent. L'analyse à la balance thermomagnétique et la diffraction X ont permis de situer approximativement la formule « Mn_8Si_2C ». Il est certainement vain de vouloir donner une formule définie dans ce type de phase où il existe des écarts de composition liés à des occupations partielles et variables de certains sites par des atomes de manganèse et de silicium ([6]).

La densité de la phase correspondant à la composition « Mn_8Si_2C » est 6,71.

L'étude d'un monocristal sur chambre de Weissenberg a permis de restituer le réseau réciproque et de déterminer une maille élémentaire triclinique. A l'aide de ces caractéristiques, un préréglage a été effectué sur diffractomètre automatique avec la radiation K_α du molybdène. Les paramètres obtenus à partir des données ainsi recueillies, ont été

TABLEAU II

Indexation du cliché de diffraction de « Fe_8Si_2C ».

Indices	d obs. Å (4)	d cal. Å	Int.	d obs. Å (3)
1 1 1	2,958	2,960	f	2,95
2 $\bar{1}$ 1	2,833	2,833	f	
$\bar{2}$ 0 2	2,520	2,521	m	2,518
$\bar{1}$ 0 4	2,317	2,313	m	
0 1 4	2,216	2,216	m	2,212
1 1 3	2,18	2,180	m	2,174
$\bar{1}$ 3 0		2,095		
1 2 0	2,09	2,092	F	
$\bar{2}$ 3 1		2,088		
1 0 4		2,088		
$\bar{1}$ 3 1		2,081		
$\bar{2}$ 1 4	2,08	2,080	F	
$\bar{2}$ 3 0		2,079		
$\bar{3}$ 2 1		2,079		
2 1 0		2,074		
1 $\bar{1}$ 4	2,073	2,074	F	
0 $\bar{2}$ 3		2,073		
$\bar{3}$ 1 1		2,073		
$\bar{1}$ $\bar{2}$ 1	2,05	2,060	F	2,044
$\bar{3}$ 2 0		2,049		
$\bar{3}$ 2 2	2,01	(Fe-Si)	TF	
$\bar{1}$ $\bar{1}$ 4		1,980		
2 $\bar{3}$ 1	1,98	1,979	M	1,974
$\bar{1}$ 3 2		1,978		
$\bar{2}$ $\bar{1}$ 2	1,97	1,975	M	
$\bar{2}$ 2 4	1,96	1,961	M	1,956
$\bar{1}$ $\bar{2}$ 2		1,944		
2 0 3	1,94	1,943	M	1,937
3 $\bar{1}$ 1		1,939		
2 $\bar{2}$ 3	1,92	1,927	M	
1 2 2	1,89	1,892	f	1,889
$\bar{3}$ 2 3	1,88	1,878	Tf	1,869
$\bar{3}$ 3 1		1,841		
2 1 2	1,84	1,839	M	
0 2 4		1,833		
0 1 5		1,823		
$\bar{2}$ $\bar{1}$ 3		1,822		
2 $\bar{3}$ 2	1,82	1,822	M	1,827
3 $\bar{3}$ 0		1,818		
0 $\bar{3}$ 1	1,81	1,811	f	1,803
0 $\bar{1}$ 5		1,799		
$\bar{3}$ 3 2	1,794	1,797	f	
0 $\bar{2}$ 4		1,794		
3 $\bar{1}$ 2	1,78	1,780	f	1,776
3 0 1	1,74	1,740	f	
$\bar{2}$ 2 5	1,70	1,700	f	1,705
$\bar{3}$ 0 3	1,68	1,681	f	1,701
2 $\bar{3}$ 3	1,65	1,647	f	
3 0 2	1,625	1,624	Tf	
$\bar{1}$ $\bar{2}$ 4	1,608	1,605	f	1,603
$\bar{2}$ $\bar{2}$ 1		1,588		
$\bar{4}$ 2 1	1,58	1,587	Tf	1,585
$\bar{2}$ 1 6	1,53	1,531	Tf	1,537
4 $\bar{2}$ 1	1,50	1,503	Tf	
$\bar{1}$ 4 2		1,493		
$\bar{2}$ 4 3	1,49	1,491	Tf	
$\bar{1}$ $\bar{3}$ 2		1,473		
3 $\bar{4}$ 1	1,47	1,471	f	1,475
$\bar{1}$ 3 3		1,471		

affinés après indexation du cliché de Seeman-Bohlin réalisé avec la radiation K_α du chrome (tableau I) :

$a = 6,4492 \pm 0,0005$ Å, $b = 6,5187 \pm 0,0007$ Å, $c = 9,944 \pm 0,002$ Å,
$\alpha = 84,709 \pm 0°,008$, $\beta = 99,588 \pm 0°,008$, $\gamma = 119,979 \pm 0°,008$.

À partir de la mesure des intensités recueillies lors du passage sur diffractomètre, nous avons effectué la recherche d'un centre de symétrie à l'aide des méthodes statistiques de Howells, Philips et Rogers ([7]) d'une part et de Ramachandran d'autre part ([8]) (*fig.* 1). Les résultats concordent bien et permettent de conclure à l'absence de centre de symétrie, d'où le groupe d'espace P 1.

La substitution du manganèse par le fer peut aller très loin puisque l'échantillon à 90 % atomique en fer est une phase du type « Mn_8Si_2C ».

La variation du point de Curie en fonction de la teneur en fer (*fig.* 2) présente un minimum vers 130 K pour une substitution voisine de 45 % atomique. De part et d'autre, la variation est linéaire ce qui permet de déterminer la température de Curie du composé limite « Fe_8Si_2C » : 650 K (θ_C de « Mn_8Si_2C » $\simeq$ 230 K).

A partir de la profonde analogie existant entre le cliché de poudre de la solution solide « $(Mn_{0,85}, Fe_{0,15})_8 Si_2 C$ » et le diagramme signalé par Vigneron en 1970, nous avons indexé le diagramme de « Fe_8Si_2C » et obtenu après affinement sur ordinateur C II les paramètres suivants (tableau II) :

$$a = 6,347 \pm 0,004 \text{ Å}, \quad b = 6,414 \pm 0,008 \text{ Å}, \quad c = 9,72 \pm 0,01 \text{ Å},$$
$$\alpha = 84,05 \pm 0°,04, \quad \beta = 99,84 \pm 0°,04, \quad \gamma = 119,98 \pm 0°,05.$$

Ces résultats prouvent sans ambiguïté l'existence d'une solution solide totale « $(Mn, Fe)_8Si_2C$ ». Il ne fait donc plus de doute qu'il existe dans le système ternaire Fe-Si-C un composé « Fe_8Si_2C » isomorphe de « Mn_8Si_2C ». Cette phase correspond au « carbure de Marles » dont les caractéristiques chimiques et cristallographiques étaient restées indéterminées jusqu'à ce jour.

(*) Séance du 28 février 1972.

(1) MARLES, *J. Iron Steel Inst.*, 158, 1948, p. 433.
(2) JACK, *J. Iron Steel Inst.*, 163, 1949, p. 383.
(3) OWEN et STREET, *J. Iron Steel Inst.*, 172, 1952, p. 15.
(4) B. VIGNERON, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1941.
(5) P. SÉNATEUR, P. SPINAT et R. FRUCHART, *Colloque int. du C. N. R. S.*, Orsay, 1965, p. 127.
(6) C. B. SHOEMAKER et D. P. SHOEMAKER, *Acta Cryst.*, B, 27, 1971, p. 227.
(7) HOWELLS, PHILIPS et ROGERS, *Acta Cryst.*, 3, 1950, p. 210.
(8) RAMACHANDRAN, *Acta Cryst.*, 12, 1959, p. 957.

P. S. et P. H. :
Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie associé au C. N. R. S.,
Université de Paris VI,
Tour 16,
11, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris*, 5e;
J.-P. S. et R. F. :
C. E. C. M.,
15, *rue Georges-Urbain,*
94-*Vitry-sur-Seine,*
Val-de-Marne.

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude aux rayons X de certains carbonatozirconates* (IV), *carbonatothorates* (IV) *et carbonatocérates* (IV) *complexes*. Note (*) de MM. **Stavros Voliotis, Jacques Faucherre** et Mme **Jacqueline Dervin**, présentée par M. Jean Wyart.

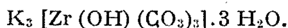
Détermination des groupes de symétrie et des paramètres cristallins, affinés à partir des diagrammes de poudre, des carbonates complexes suivants : $[C(NH_2)_3]_4[Zr(CO_3)_4].H_2O$; $K_3[Zr(OH)(CO_3)_3].3H_2O$; $[C(NH_2)_3]_6[Th(CO_3)_5].4H_2O$; $Na_6[Ce(CO_3)_5].12H_2O$, préparés sous forme de monocristaux.

Après avoir montré [(1) à (4)] à l'aide de différentes méthodes physico-chimiques que les sels de Zr^{4+}, Th^{4+} et Ce^{4+} se dissolvent dans un excès de carbonates alcalins pour former des carbonates complexes solubles du type $[Th(CO_3)_6]^{8-}$, $[Th(CO_3)_5]^{6-}$, $[Th(CO_3)_4]^{4-}$, $[Ce(CO_3)_6]^{8-}$, $[Ce(CO_3)_5]^{6-}$, $[Ce(CO_3)_4]^{4-}$ et $[Zr(CO_3)_4]^{4-}$, plusieurs composés solides correspondant à ces différents types d'ions, ont été préparés sous forme de sels de potassium, sodium, ammonium, guanidine ou cobaltiammine [(4) à (8)].

Les diagrammes de poudre ont été indexés à l'aide du programme INDIC (11) et les paramètres, affinés par la méthode des moindres carrés, déterminés à l'aide du programme LIPAR (11) à partir des données de ces diagrammes (12).

1° *Tétracarbonatozirconate* (IV) *de guanidine :* $[C(NH_2)_3]_4[Zr(CO_3)_4].H_2O$. — Ce composé déjà connu [(4), (5)] se présente sous forme de plaquettes incolores. L'enregistrement de diagrammes de cristal unique a montré la symétrie d'une maille monoclinique. La seule loi d'extinction constatée, relative aux réflexions sur la rangée réciproque $(0\,k\,0)$, pour $k = 2n + 1$, caractérise des axes binaires hélicoïdaux parallèles à l'axe $\vec{b}$ et conduit à deux groupes spatiaux possibles $P\,2_1$ et $P\,2_1/m$. La densité théorique (1,70), calculée dans l'hypothèse de deux unités formulaires par maille, est en bon accord avec la densité expérimentale (1,74), déterminée par picnométrie dans le benzène. Les paramètres de la maille élémentaire sont consignés dans le tableau ci-après.

2° *Hydroxotricarbonatozirconate* (IV) *de potassium :*


$K_3[Zr(OH)(CO_3)_3].3H_2O$.

Ce composé est incolore et se présente sous forme d'aiguilles très fines. Préparé par Pruszek (4) sous cette forme, il est aussi mentionné dans la littérature (5) sous sa forme dimère $K_6[Zr_2(OH)_2(CO_3)_6].6H_2O$.

D'après les clichés de Weissenberg et de précession la maille élémentaire est monoclinique. Des extinctions systématiques apparaissent pour $h = 2n + 1$, pour les réflexions $h\,0\,l$ et pour $k = 2n + 1$ pour les

réflexions $0\,k\,0$. Elles caractérisent la présence d'axes binaires hélicoïdaux parallèles à $\vec{b}$ et de plans miroirs avec glissement suivant $\vec{a}$ parallèles à $(\vec{a}.\vec{c})$. On conclut au groupe spatial $P\,2_1/a$.

La densité expérimentale (2,40) est en bon accord avec la densité théorique (2,36) calculée dans l'hypothèse de quatre unités formulaires par maille.

TABLEAU

a (Å)	b (Å)	c (Å)	β	Nombre d'unités par maille
Composé n° 1 : $[C(NH_2)_3]_4\,[Zr(CO_3)_4].H_2O$				
9,07 (*)	15,59 (*)	8,24 (*)	88°14′ (*)	2
8,78 ± 0,02 (**)	15,81 ± 0,01 (**)	8,27 ± 0,01 (**)	93,0 ± 0,2° (**)	
Composé n° 2 : $K_3\,[Zr(OH)(CO_3)_3].3\,H_2O$				
17,32 (*)	11,01 (*)	7,12 (*)	109°21′ (*)	4
17,42 ± 0,02 (**)	11,09 ± 0,01 (**)	7,13 ± 0,01 (**)	110,1 ± 0,2° (**)	
Composé n° 3 : $[C(NH_2)_3]_6\,[Th(CO_3)_5].4\,H_2O$				
16,81 ± 0,02 (**)	12,91 ± 0,01 (**)	8,13 ± 0,01 (**)	108,8 ± 0,2° (**)	2
Composé n° 4 : $Na_6\,[Ce(CO_3)_5].12\,H_2O$				
13,63 ± 0,02 (**)	9,88 ± 0,01 (**)	9,56 ± 0,01 (**)	103,3 ± 0,2° (**)	2

(*) Signalé dans la littérature [5].
(**) Nos résultats.

Signalons que :

a. le tétracarbonatozirconate (IV) $K_4\,[Zr(CO_3)_4].6\,H_2O$ présente un diagramme de poudre identique à celui de $K_3\,[Zr(OH)(CO_3)_3].3\,H_2O$;

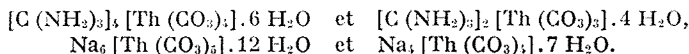
b. au cours de l'étude du composé analogue de guanidine : $[C(NH_2)_3]_3\,[Zr(OH)(CO_3)_3].H_2O$, il est apparu sur les clichés des strates supérieures, des dédoublements de taches caractéristiques d'une mâcle par pseudomériédrie réticulaire affectant un cristal apparemment triclinique. La présence très probable de liaisons hydrogène dans le cas du sel de guanidine peut expliquer une structure moins symétrique que celle du sel correspondant de potassium. Cette étude est en cours.

Remarquons que la présence d'une seule molécule d'eau de constitution dans le sel de guanidine constitue un argument en faveur de la nature dimère de ce composé, car, dans l'hypothèse d'une formule monomère, cette unique molécule d'eau serait incompatible avec l'hexacoordinence du zirconium (IV).

3° *Pentacarbonatothorate* (IV) *de guanidine* : $[C(NH_2)_3]_6[Th(CO_3)_5].4\,H_2O$. — Si la préparation de ce composé [(4), (6)] et celle du suivant [(7), (10)] sont signalées dans la littérature, leur étude par diffraction X n'est pas mentionnée. Ce carbonate se présente sous forme de prismes incolores

bien formés. Les enregistrements sur un cristal unique indiquent une symétrie monoclinique. Les lois d'extinction systématique portant sur les réflexions $h\,0\,l$ pour $h = 2\,n + 1$ et $0\,k\,0$ pour $k = 2\,n + 1$ caractérisent le groupe spatial $P\,2_1/a$. La densité calculée pour deux groupements formulaires par maille (1,91) est en bon accord avec la densité mesurée (1,94).

Signalons que les composés suivants, préparés par Pruszek ([4]) présentent des diagrammes de poudre respectivement deux à deux identiques :



$[C(NH_2)_3]_4\,[Th(CO_3)_4].6\,H_2O$ et $[C(NH_2)_3]_2\,[Th(CO_3)_3].4\,H_2O$,
$Na_6\,[Th(CO_3)_5].12\,H_2O$ et $Na_4\,[Th(CO_3)_4].7\,H_2O$.

Par contre, les diagrammes des pentacarbonates complexes de sodium et de guanidine sont différents, ce qui confirme notre remarque du paragraphe 2 *b*.

4° *Pentacarbonatocérate* (IV) *de sodium :* $Na_6\,[Ce(CO_3)_5].12\,H_2O$. — Ces cristaux sont jaunes en forme de petits prismes. Les diagrammes de cristal unique conduisent à une symétrie monoclinique. Aucune extinction n'apparaissant sur les diagrammes, trois groupes spatiaux sont possibles : $P\,2$, $P\,m$ et $P\,2/m$. La densité calculée (2,10) pour deux unités formulaires par maille est voisine de la densité expérimentale (2,13).

L'étude structurale de ces différents composés est actuellement en cours.

(*) Séance du 6 mars 1972.

(1) J. Faucherre et J. Dervin, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2224 et 2769; 268, série C, 1969, p. 2088.

(2) J. Dervin et J. Faucherre, *Ann. Univ. ARERS*, 3, 1965, p. 1.

(3) J. Dervin, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 460.

(4) H. Pruszek, *Thèse de 3e cycle*, Reims, 1971.

(5) Y. E. Gorbunova, V. G. Kuznetsov et E. S. Kovaleva, *Russ. J. inorg. chem.*, 13, (1), 1968, p. 51; *Zh. Strukt. khim.*, 9, (5), 1968, p. 918.

(6) I. I. Chernyaev et A. K. Molodkin, *Russ. J. inorg. chem.*, 6, (3), 1961, p. 298.

(7) V. A. Golovnya et L. A. Pospelova, *Russ. J. inorg. chem.*, 5, (5), 1960, p. 498.

(8) L. A. Pospelova et L. M. Zaitsev, *Russ. J. inorg. chem.*, 14, (3), 1969, p. 442.

(9) Kaoru Ueno et Michio Hoshi, *J. inorg. nucl. chem.*, 32, 1970, p. 3817.

(10) J. Dervin, Résultats non publiés.

(11) F. Madaule, Paris, 1970.

(12) Les mesures de diffraction X ont été effectuées au laboratoire de cristallographie et au laboratoire de chimie systématique de l'Université de Paris VI.

S. V. et J. F. : *Laboratoire de Chimie minérale, Université Paris VII, 2, place Jussieu, 75-Paris, 5e;*

J. D. : *Laboratoire de Chimie minérale II, Faculté des Sciences, 51-Reims, Marne.*

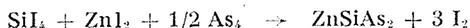
CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et propriétés de cristaux de* $ZnSiAs_2$.
Note (*) de M[lle] **Jacqueline Gallay**, MM. **Jean-Marie Hunout**, **Gérard Forcinal** et **Alfred Deschanvres**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le transport à l'iode et au tétrachlorure de silicium a été utilisé pour préparer des cristaux de $ZnSiAs_2$. Les cristaux croissant en zone chaude sont les plus développés. Préparés dans ces conditions, les cristaux sont de type *p* et présentent une large raie de cathodoluminescence centrée sur la valeur 1,5 eV.

Les composés II, IV et V_2 dérivent de la structure des composés III et V par substitution et éventuellement mise en ordre des cations. Cette mise en ordre, lorsqu'elle existe, entraîne en général une déformation quadratique de la structure blende en une structure de type chalcopyrite provoquant ainsi des modifications des propriétés semi-conductrices. Les composés dont la bande d'énergie interdite est la plus élevée peuvent présenter des propriétés intéressantes dans le domaine de l'électroluminescence ou manifester des phénomènes nouveaux d'instabilité. Enfin, la structure quadratique et les susceptibilités du deuxième ordre observées ou prévues permettent d'envisager des applications en optique non linéaire et expliquent également le développement actuel des recherches sur ces composés [(1), (2), (3)].

Le composé étudié ici, $ZnSiAs_2$, a été choisi parce qu'il présente une valeur suffisante de la bande d'énergie interdite pour une température de synthèse pas trop élevée. La cristallogenèse des composés de ce type est en général très délicate. Les différentes méthodes qui ont été essayées (4) : transport en phase vapeur, fusion, croissance en solution, donnent le plus souvent des cristaux assez petits; aucune ne s'impose vraiment pour préparer de gros cristaux. Dans le cas de $ZnSiAs_2$ le transport en phase vapeur par des halogénures est efficace et peut conduire à des cristaux utilisables pour des mesures physiques.

Quand l'iode est l'agent de transport, employé avec une concentration de 3 à 5 mg/cm³ et une zone chaude de 1120°C, la cristallisation de $ZnSiAs_2$ se produit entre 1040 et 1070°C. Avec cette température de zone chaude, la concentration en iode utilisée est nettement plus faible que dans les expériences de Springthorpe et Pamplin (5). En effet, dans ces conditions de température, la réaction de dépôt :


$$SiI_4 + ZnI_2 + 1/2\ As_4 \rightarrow ZnSiAs_2 + 3\ I_2$$

n'a pas lieu. Avec des concentrations en iode analogues à celles utilisées par Pamplin, on obtient toujours la combinaison SiAs. Comme il est fréquent dans les préparations par transport en phase vapeur, la nucléation en zone froide est très facile, ce qui limite la dimension des cristaux. Ceux-ci se présentent presque toujours sous forme d'aiguilles de quelques milli-

mètres de long et de 0,3 à 0,5 mm de diamètre. L'axe d'allongement est la direction ⟨111⟩ dans laquelle apparaît très souvent un capillaire. De plus, des expériences systématiques utilisant comme produits de départ soit les éléments, soit le composé déjà préparé montrent que le transport ne se produit pas tant que la synthèse de $ZnSiAs_2$ par réaction de la vapeur de zinc et d'arsenic sur le silicium situé en zone chaude n'est pas complète. Cette observation peut être interprétée par le modèle théorique de R. F. Lever et F. P. Jona (5). Ce modèle montre qu'effectivement le transport du silicium est empêché par la pression de vapeur du zinc et de l'arsenic jouant le rôle de gaz inerte. A la fin de cette période de synthèse, on observe le développement de cristaux sur le lingot de la zone chaude. Le transport par l'iode s'établit ensuite; il est assez lent : quelques dizaines de milligrammes par jour. Le silicium est transporté par l'iodure de zinc par des réactions du type



$$Si + 2\,ZnI_2 \rightleftharpoons SiI_2 + 2\,ZnI$$

et



$$Si + ZnI_2 \rightleftharpoons SiI_2 + Zn.$$

L'utilisation de $SiCl_4$ conduit à un transport plus rapide et donne de plus gros cristaux. En présence de vapeur de zinc, $SiCl_4$ est réduit. Il se forme du chlorure de zinc qui est en fait l'agent de transport, agent que Buehler et Wernick (2) utilisent directement sous cette forme. Les conditions expérimentales sont les suivantes : $SiCl_4$ est introduit dans des capillaires en quartz qui explosent sous la pression au cours du chauffage, libérant ainsi l'agent de transport dont la concentration est comprise entre 3 et 4 mg/cm^3; la température de la zone chaude étant de 1100°C. La zone de dépôt est très étendue : 1080-980°C. Comme dans le cas de l'iode, le transport ne commence qu'après synthèse de $ZnSiAs_2$ en zone chaude, les produits de départ étant les éléments pris en proportions stœchiométriques. La réaction de transport est précédée d'une période de développement des cristaux en zone chaude au cours de laquelle d'assez gros cristaux de forme régulière croissent sur la source. Cette observation est analogue à celle de Buehler et Wernick (2) dans le cas de $ZnSiP_2$. Cette croissance isotherme est sans doute provoquée par la différence d'enthalpie libre molaire partielle du silicium dans le composé $ZnSiAs_2$ et celle du silicium qui est encore sous forme élémentaire et non par la différence de stabilité thermodynamique entre des cristaux de $ZnSiAs_2$ de tailles différentes, différence qui est beaucoup plus faible.

La présence d'un agent qui transporte le silicium sous forme gazeuse est nécessaire : en effet, ce phénomène de croissance cristalline ne se manifeste pas dans les expériences de fusion stœchiométrique.

Les cristaux obtenus présentent différentes morphologies : aiguilles, cristaux de forme régulière et de très rares plaquettes. Il n'a pas été possible de relier ces variations de morphologie aux conditions de transport, l'étude

de ce phénomène est en cours ainsi que le processus régissant le déplacement de la phase vapeur.

Les propriétés physiques suivantes ont été étudiées à partir des cristaux développés en zone chaude : résistivité, effet Hall, cathodoluminescence. Les contacts ohmiques ont été réalisés à l'indium. Comme tous les cristaux de $ZnSiAs_2$ obtenus jusqu'à présent, nos échantillons sont de type *p*. La densité de porteurs est de 10^{16} cm^{-3} et la mobilité de 62 $cm^2/V.s$, ces valeurs sont comparables à celles obtenues dans d'autres laboratoires [(6) à (9)]. Sur ces cristaux ont été réalisées des mesures de cathodoluminescence avec les caractéristiques suivantes : tension d'accélération, 20 kV; intensité du faisceau, 0,1 A/cm^2; la température du cristal étant de 100K. On met alors en évidence un phénomène de cathodoluminescence qui n'avait pas encore été observé sur $ZnSiAs_2$. La raie obtenue au cours des premières mesures, centrée sur 1,5 eV, s'étend de 1,32 à 1,62 eV. La valeur obtenue étant nettement inférieure à la largeur de la bande interdite, il faut donc l'attribuer à des impuretés. Une étude systématique de ce phénomène en fonction des conditions de préparation est en cours.

Ce travail fait l'objet d'un contrat de recherches D. R. M. E. nº 69.34.424. Il a été conduit en collaboration avec Le laboratoire de Physique des Solides de Caen et le Laboratoire de Recherches et de Développement de la R. T. C. de Caen.

(*) Séance du 21 février 1972.

(1) D. S. Chemla, *Phys. Rev. Lett.*, 26, 1971, p. 1441.
(2) E. Buehler et J. H. Wernick, *J. Cryst. Growth*, 8, 1971, p. 324-332.
(3) J. L. Shay, E. Buehler et J. H. Wernick, *Phys. Rev.*, (B), 3, 1971, p. 2004-2011.
(4) A. J. Springthorpe et B. R. Pamplin, *J. Cryst. Growth*, 3-4, 1968, p.313-316.
(5) R. F. Lever et F. P. Jona, *A. I. ch. E. J.*, 12, 1966, p. 1158.
(6) K. Masumoto, S. Isomura et N. Goto, *J. Phys. Chem. Solids*, 27, 1966, p. 1939-1947.
(7) G. J. Burell, J. C. Mabberley, T. S. Moss et J. E. Snell, *Moscou Conference on Semiconductors Proceedings*, 1968.
(8) A. A. Vaipolin, F. M. Gashimzade, N. A. Goruynova, F. P. Kesamanly, D. N. Nasledov, E. O. Osmanov et Yu. V. Rud, *Izv. Akad. Nauk S. S. S. R.*, Ser. Fiz 28, 1964, p. 1085.
(9) A. A. Vaipolin, N. A. Goruynova, E. O. Osmanov, Yu. V. Rud et D. N. Tretyakov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 154, 1964, p 1116.

Laboratoire
de Chimie minérale industrielle,
Groupe de Cristallographie
et Chimie du Solide,
Université de Caen,
esplanade de la Paix, 14-*Caen,*
Calvados.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'oxyapatite phosphocalcique.* Note (*) de MM. **Jean-Christian Trombe** et **Gérard Montel** [1], présentée par M. Georges Chaudron.

L'oxyapatite phosphocalcique ne peut être obtenue tout à fait pure, même sous vide secondaire à la température ordinaire. Cette apatite existe cependant sous vide secondaire à une température comprise entre 800 et 1000°C. Ses paramètres cristallographiques ont été déterminés et sa réhydratation partielle, au cours du refroidissement sous vide, a été suivie par diffraction des rayons X.

Nous avons montré dans une Note précédente [2] que le chauffage de l'apatite carbonatée de type A proche de la stœchiométrie, sous un vide d'environ 10^{-4} Torr à des températures comprises entre 800 et 1000°C,

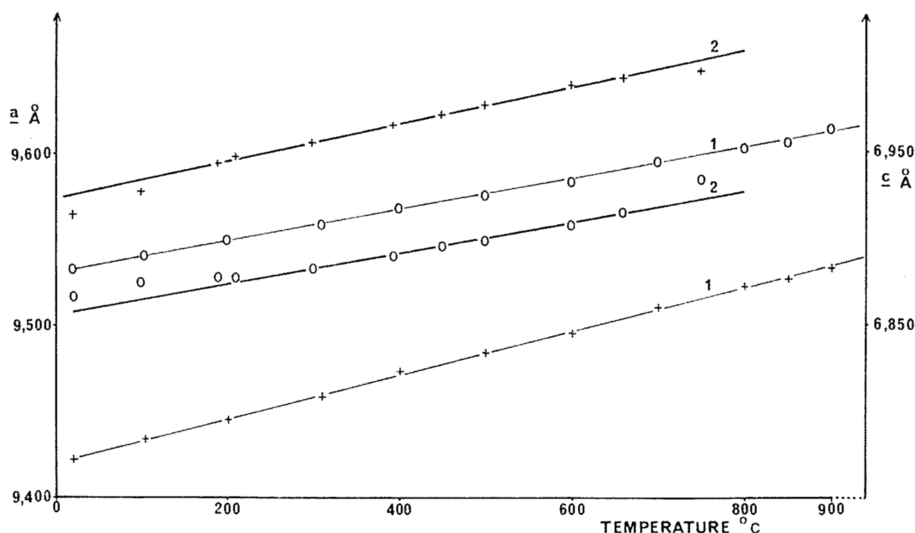


Fig 1. — Variation des paramètres de l'hydroxyapatite et de l'apatite carbonatée de type A phosphocalciques en fonction de la température.

Courbes 1 (Hydroxyapatite) :
+ variation du paramètre a; O variation du paramètre c.

Courbes 2 (Apatite carbonatée) :
+ variation du paramètre a; O variation du paramètre c.

entraîne une perte de poids qui correspond à la formation de l'oxyapatite par suite d'un départ de gaz carbonique. Nous avons également signalé une légère reprise de poids, au cours du refroidissement sous vide, qui conduit, à la température ordinaire, à une oxyapatite légèrement hydroxylée [2].

En vue de préciser la structure du solide obtenu vers 900°C nous avons étudié la décomposition de l'apatite carbonatée de type A dans une chambre de diffraction des rayons X fonctionnant sous vide jusqu'à une température de 1100°C.

L'évolution de l'apatite carbonatée de type A proche de la stœchiométrie, par chauffage sous vide (10^{-4} à 10^{-5} Torr) se traduit par une variation des paramètres cristallographiques que nous avons représentée sur la figure 1 (courbes 2). Entre 200 et 600°C cette variation est sensiblement linéaire : elle correspond alors à la dilatation de la maille de l'apatite carbonatée. Les écarts par rapport à la loi de dilatation linéaire, observés au-dessous de 200°C correspondent à l'apparition d'une structure ordonnée pseudo-hexagonale, comparable à celle qui a été mise en évidence dans le cas de l'apatite carbonatée de type A phosphostrontique ([3]). Les écarts observés au-dessus de 600°C correspondent à la décomposition de l'apatite carbonatée, que nous avons précédemment étudiée. Cette décomposition se traduit par la disparition progressive du spectre de l'apatite carbonatée et par l'apparition d'un nouveau diagramme d'apatite qui peut être indexé dans le système hexagonal. Les paramètres de cette dernière apatite sont reportés dans le tableau (2e ligne).

TABLEAU

Nature des produits	Paramètres cristallographiques à 850°C	
	a (Å)	c (Å)
Hydroxyapatite.............	9,526 ± 0,005	6,955 ± 0,005
Oxyapatite.................	9,519 ± 0,005	6,978 ± 0,005

On voit ainsi que la décarbonatation de l'apatite carbonatée de type A conduit à une apatite. La composition de cette apatite correspond sensiblement à celle de l'oxyapatite comme nous l'avons montré dans la Note précédente ([2]). En outre, il apparaît une importante lacune de miscibilité entre l'oxyapatite et l'apatite carbonatée.

Nous avons étudié particulièrement ce phénomène dans un domaine angulaire compris entre 18,9 et 19,8° θ région du spectre où apparaît la raie 31.0 : on voit sur la figure 2 l'apparition de la raie 31.0 de l'oxyapatite aux dépens de la raie 31.0 de l'apatite carbonatée. L'évolution du spectre se poursuit pendant environ 24 h sous vide secondaire vers 850°C. On obtient alors le spectre de l'oxyapatite : celui-ci n'évolue pas si l'on prolonge la durée du chauffage sous vide. On peut noter que les paramètres de l'oxyapatite et de l'apatite carbonatée, simultanément présentes dans le système binaire, sont différents de ceux des phases pures : il existe donc une légère solubilité réciproque entre l'oxyapatite et l'apatite carbonatée.

Les paramètres de l'oxyapatite sont différents de ceux de l'hydroxyapatite, à la même température (tableau) : on remarque en particulier que le paramètre *c* de l'oxyapatite est nettement supérieur au paramètre *c* de l'hydroxyapatite.

La variation des paramètres cristallographiques de l'oxyapatite au cours de son refroidissement sous vide secondaire est indiquée sur la figure 3.

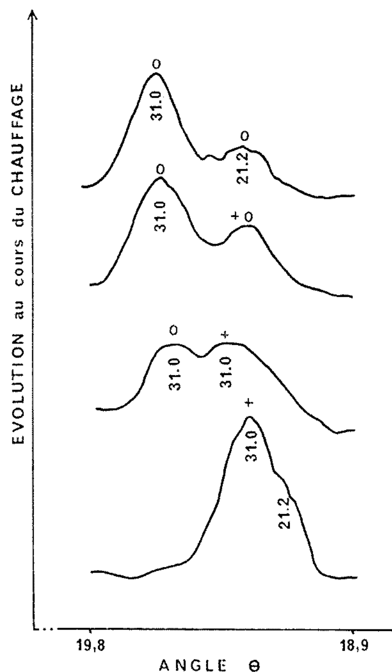


Fig. 2. — Mise en évidence de la démixion entre l'oxyapatite et l'apatite carbonatée de type A.

+ raies de l'apatite carbonatée (rayonnement K_α du cuivre);
O raies de l'oxyapatite.

On n'observe pas de changement de symétrie de l'oxyapatite au cours du refroidissement; cependant, la variation des paramètres en fonction de la température n'est pas linéaire: on constate, en particulier, une décroissance rapide du paramètre *c* qui se rapproche ainsi de celui de l'hydroxyapatite. Les écarts observés par rapport à la loi de dilatation linéaire peuvent être associés à la légère réhydratation de l'oxyapatite mise en évidence par thermopesée ([2]) au cours de son refroidissement sous vide. Cette observation est confirmée par la détermination des paramètres cristallographiques de l'apatite obtenue sous vide, à la température ordinaire : ces paramètres sont, en effet, pratiquement identiques à ceux de l'oxyapatite légèrement hydroxylée que nous avons précédemment décrite ([2]).

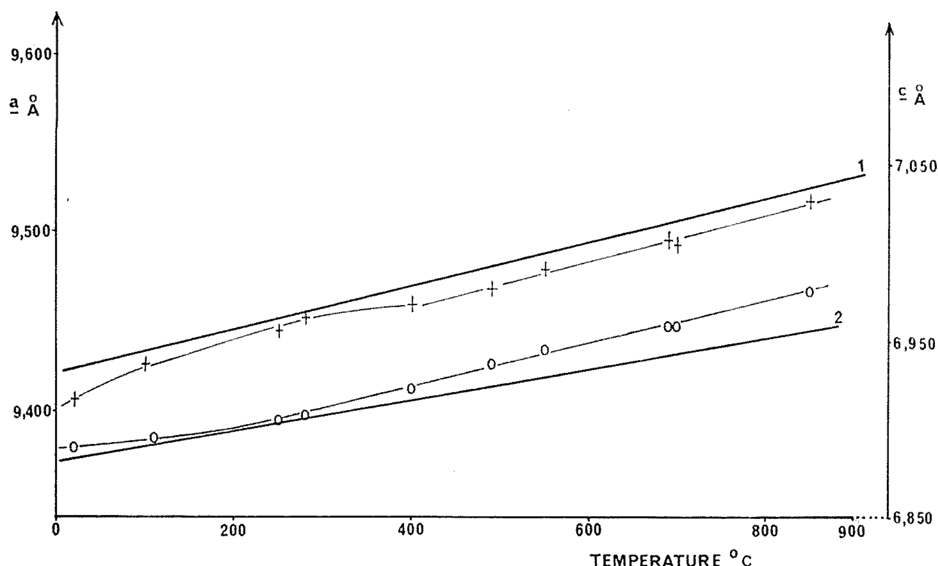


Fig. 3. — Variation des paramètres cristallographiques de l'oxyapatite au cours de son refroidissement sous vide secondaire (10^{-4} à 10^{-5} Torr).

+ variation du paramètre *a*; O variation du paramètre *c*.

Les droites 1 et 2 correspondent respectivement à la dilatation des paramètres *a* et *c* de l'hydroxyapatite.

La réhydratation de l'oxyapatite au cours du refroidissement sous vide secondaire traduit son extrême réactivité. Elle permet en outre de concevoir les nombreuses difficultés rencontrées par différents chercheurs qui ont pensé l'avoir préparée.

En conclusion, cette étude permet d'établir l'existence de l'oxyapatite sensiblement stœchiométrique entre 800 et 1000°C sous un vide de 10^{-4} à 10^{-5} Torr.

(*) Séance du 6 mars 1972.

(1) Avec la collaboration technique de Mme Jacqueline Szilagyi.

(2) J. C. Trombe et G. Montel, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 462.

(3) M. Nadal, J. P. Legros, G. Bonel et G. Montel, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 45.

Institut National Polytechnique,
École Nationale Supérieure de Chimie,
Laboratoire de Physicochimie des Solides et des Hautes Températures,
Équipe de Recherche associée au C. N. R. S. n° 263,
38, *rue des Trente-Six-Ponts,*
Cedex 31 078,
31-*Toulouse, Haute-Garonne.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une nouvelle préparation de la zircone stabilisée sous forme cubique.* Note (*) de Mme **Paule Mouron**, MM. **Camille Reynaud** et **Guy Vuillard**, présentée par M. Georges Chaudron.

A partir d'une solution dans l'acétate d'éthyle de chlorure de zirconium et de nitrate d'yttrium, on précipite simultanément par l'ammoniaque un mélange homogène des oxydes ZrO_2 et Y_2O_3 partiellement hydratés. Par traitement thermique, à température peu élevée, on obtient des solutions solides de zircone stabilisée sous forme cubique. La cristallisation débute dès 400°C. Le microscope électronique montre que la poudre, extrêmement fine à 110°C, s'est transformée à 1300°C en cristaux polyédriques.

La zircone peut former, avec différents oxydes métalliques, des solutions solides stabilisées à toute température sous la forme cubique. Stöcker et Collongues (1) ont préparé de telles solutions solides par coprécipitation des oxydes hydratés à partir de solutions aqueuses des chlorures des deux composants. Mazdiyasni et coll. (2) réalisent l'hydrolyse de mélanges d'isopropylates pour obtenir des coprécipités de zircone et d'oxyde d'yttrium. Dans cette étude, il faut un minimum de 6 moles % de Y_2O_3 pour obtenir exclusivement la phase cubique stable. Duwez et coll. (3) mélangent des poudres des oxydes ZrO_2 et Y_2O_3 en proportions variables et les frittent à 2 000°C. Pour eux le domaine de stabilisation s'étend de 7 à 55 moles %.

Nous avons mis en œuvre une nouvelle méthode pour préparer la zircone stabilisée par l'oxyde d'yttrium. Les réactifs de départ sont $ZrCl_4$, tétrachlorure de zirconium sublimé («Touzart et Matignon») et $Y(NO_3)_3$, préparé à partir d'oxyde d'yttrium à 99,9 %. Les deux sels sont dissous séparément dans l'acétate d'éthyle (séché sur P_2O_5 et distillé). Les deux solutions réunies sont homogénéisées et la précipitation est effectuée, sous agitation, par l'ammoniaque concentrée dont on ajoute rapidement la quantité nécessaire. Le précipité, séparé par filtration, est séché à 110°C pendant 48 h, à l'air. Le produit obtenu est une poudre blanche plus ou moins agglomérée. Les agrégats sont broyés avant tout traitement thermique ultérieur et le résultat est une poudre fine, douce au toucher, semblable à celle préparée par Livage (4). La figure 1 *a* montre l'aspect du produit séché, non aggloméré, observé au microscope électronique. Cette photographie ressemble à celle donnée par Mazdiyasni (2); on distingue un enchaînement de grains, bordés de franges évanescentes, n'ayant guère plus de 50 Å.

Chauffés dans l'air, à des températures inférieures à 400°C les coprécipités restent amorphes aux rayons X. Par contre, traités à 1 300°C pendant 2 jours, les oxydes sont complètement cristallisés. La figure 1 *b* représente une micrographie électronique d'un mélange

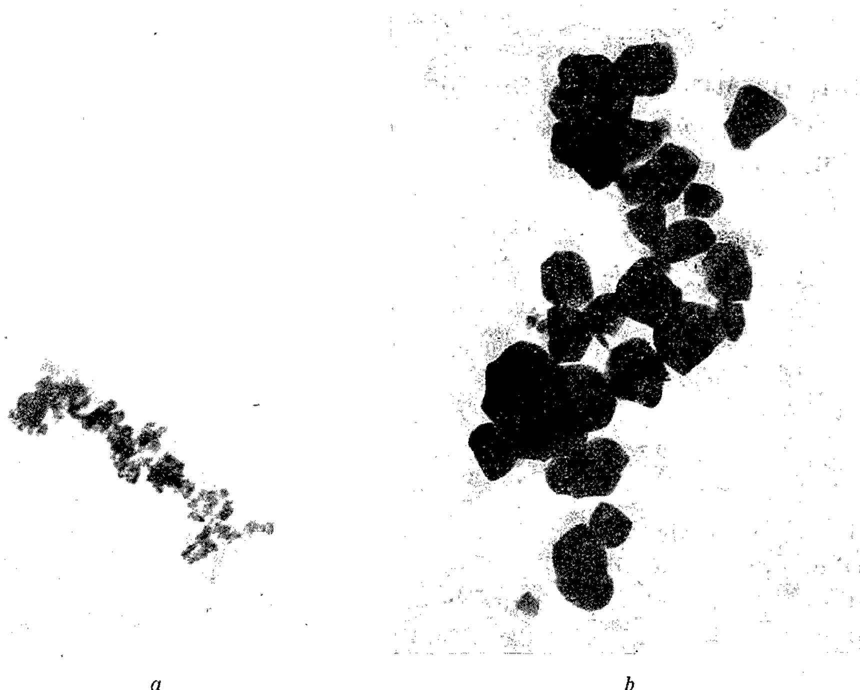


Fig. 1. — Photographies au microscope électronique d'un coprécipité de zircone à 11 moles % Y_2O_3. (G × 50 000.)

(*a*) Coprécipité séché 48 h à 110°C. (*b*) Le même échantillon chauffé 48 h à 1300°C.

TABLEAU

Interprétation des diagrammes Debye-Scherrer

Moles % Y_2O_3	Répartition cristallographique	Moles % Y_2O_3	Répartition cristallographique
0...........	M seule	14...........	C (*a* = 5,154 Å)
1...........	M + C (très peu)	15...........	C (*a* = 5,155)
2...........	M + C	20...........	C (*a* = 5,160)
3...........	M + C	25...........	C (*a* = 5,173)
4...........	M + C	30...........	C (*a* = 5,189)
5...........	C + M (très faible)	40...........	C (*a* = 5,216)
6...........	C (*a* = 5,138 Å)	47...........	C (*a* = 5,218)
7...........	C (*a* = 5,139)	55...........	C + S. S. Y_2O_3
8...........	C (*a* = 5,140)	60...........	C + S. S. Y_2O_3
9...........	C (*a* = 5,141)	70...........	C + S. S. Y_2O_3
10...........	C (*a* = 5,143)	75...........	C + S. S. Y_2O_3
11...........	C (*a* = 5,143)	85...........	S. S. Y_2O_3 seule
12...........	C (*a* = 5,147)	90...........	S. S. Y_2O_3 seule
13...........	C (*a* = 5,149)	100...........	Y_2O_3

à 11 moles % Y_2O_3, chauffés à 1 300°C. On voit que le mélange d'oxydes s'est mis sous la forme de grains nettement polyédriques de 0,25 μ environ.

Nous avons rassemblé en un tableau les résultats de nos observations par la méthode Debye-Scherrer sur une série de mélanges dont les compositions vont de 1 à 99 moles %. La répartition des phases qui se manifestent

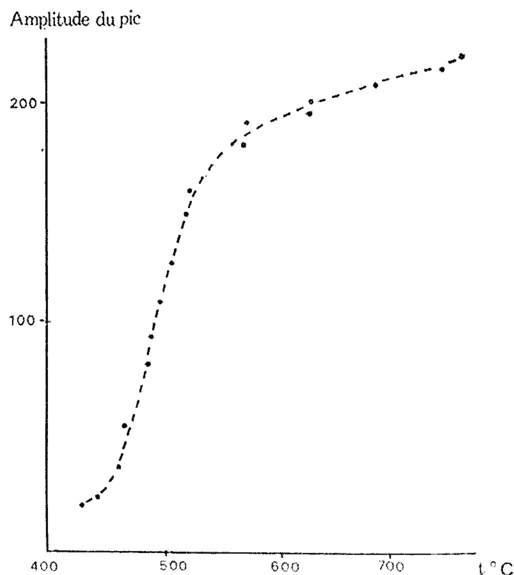


Fig. 2

par diffraction des rayons X est indiquée par : (M) monoclinique, caractéristique de ZrO_2 pur; (C) zircone cubique stabilisée; (S.S. Y_2O_3) : solution solide cubique du type Y_2O_3.

Les mélanges contenant 1 à 5 moles % Y_2O_3, chauffés 2 h à 500°C, dans l'air, montrent la présence, à côté de la zircone cubique stabilisée (C), d'une autre phase : la zircone quadratique métastable. Cette phase se transforme, par chauffage prolongé, et d'autant plus vite que la température est plus élevée, en zircone monoclinique (M).

Nous avons plus spécialement étudié l'évolution, en fonction de la température et du temps, de la cristallinité d'un mélange à 11 moles % Y_2O_3. Par analyse thermique différentielle, nous mettons en évidence le début de cristallisation à 400°C.

D'autre part, la cristallisation de la solution solide (C) est suivie par diffraction des rayons X, au moyen d'une chambre haute température. La courbe de l'amplitude du pic de diffraction (raie 111, $d = 2,92$ Å de

la phase cubique) en fonction de la température et pour des périodes de chauffage de 10 mn, montre que la cristallisation est notable dès 430°C et se termine vers 700°C.

(*) Séance du 6 mars 1972

(1) J. Stöcker et Collongues, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 83 et 431.

(2) K. S. Mazdiyasni, C. T. Lynch et J. S. Smith, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 50, n° 10, 1967, p. 532-537.

(3) P. Duwez, F. H. Brown et F. Odell, *J. Electrochem. Soc.*, 98, n° 9, 1951, p. 356-362.

(4) J. Livage, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 507.

Laboratoire de Chimie minérale
de la Faculté des Sciences,
Campus Universitaire d'Orléans,
Centre de Recherches
sur la Chimie de la Combustion
et des Hautes Températures,
C. N. R. S.,
45-Orléans-La Source,
Loiret.

CHIMIE MINÉRALE. — *Caractéristiques de flexion des composites* TiC-Co *et* TiC-Ni. Note de (*) MM. **Jean-Louis Chermant**, **Gabriel Hautier** et **Gérard Manier**, présentée par M. Georges Chaudron.

Au cours d'essais de flexion à trois points d'appui nous avons étudié la variation du module d'Young apparent de composites durs, TiC-Co et TiC-Ni, en fonction de la fraction volumique en solvant, qui est représentée par une formule correspondant à un « couplage parallèle ». L'observation métallographique des éprouvettes après rupture révèle essentiellement une rupture intergranulaire.

La valeur élevée du module d'Young (48 000 kgf/mm²) et la dureté (3 200 kgf/mm²) du carbure de titane font de ce composé un constituant de départ intéressant pour des matériaux composites. L'étude systématique, en fonction de leur composition, de caractéristiques mécaniques comme le module d'Young, a été effectuée sur des composites TiC-Co et TiC-Ni ([1]).

Les composites élaborés au laboratoire présentent deux types de morphologie : préparés à partir de poudre de carbure d'origine industrielle, généralement broyée, les cristaux de carbure ont une forme géométrique non définie et une granulométrie très étalée, cependant le taux résiduel de porosité est pratiquement nul; par contre, préparés directement à partir d'un mélange de titane et de carbone, les cristaux de carbure sont sphéroïdaux et leur granulométrie est très étroite; par ailleurs, cette méthode permet de faire varier la stœchiométrie du carbure (domaine d'homogénéité : $TiC_{0,52} < TiC_x < TiC_{0,97}$) et de déterminer ainsi les caractéristiques mécaniques en fonction de ce paramètre. Le diamètre moyen des cristaux obtenus est de 8 μm, il évolue très lentement en fonction du temps de traitement et de la température ([1]). Les fractions volumiques sont mesurées par analyse métallographique linéaire ([2]).

La dureté et le caractère fragile de ce type de composés rend très difficile l'exécution des essais mécaniques. Ce sont les essais de flexion qui, dans ces conditions, donnent les meilleurs résultats; il est en effet possible d'imposer une assez forte contrainte relative sans mettre en jeu d'efforts trop importants, donc sans trop déformer les supports; de plus, pour ces essais l'usinage des échantillons est plus précis que dans le cas des éprouvettes de traction.

Les essais de flexion sont réalisés sur une machine « Instron » TTD-ML à l'aide d'un dispositif à trois points d'appui déjà décrit ([3]) : la cellule utilisée est de 500 kg et les vitesses de déformation, $\dot{\varepsilon}$, peuvent être comprises entre 5 et 500 μm/mn; la plupart des essais ont été effectués à la vitesse de 50 μm/mn. Toutes les éprouvettes ont été fabriquées à partir de lingots, en général obtenus par infiltration, de 25 ou 30 mm de diamètre et

environ 30 mm de haut. Chaque plaquette (20×5×1 mm) est rectifiée au centième de millimètre en épaisseur et sur les tranches.

Trois types d'expériences de flexion ont été réalisés :

Essai unique avec augmentation régulière de la charge. — La charge appliquée augmente régulièrement jusqu'à la valeur correspondant à la rupture, la vitesse de déformation étant de 50 μm/mn. Les courbes contrainte-déformation comprennent, pour ces deux types de composites, deux domaines : un domaine linéaire correspondant au comportement élastique du composite, suivi d'un domaine plastique continu jusqu'à la rupture.

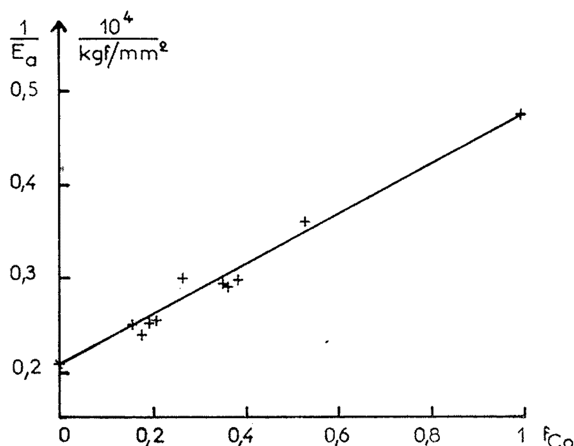


Fig. 1. — Variation de l'inverse du module d'Young apparent des composites TiC-Co en fonction de la fraction volumique en cobalt.

Essais avec augmentation successive de la charge. — Ces essais sont effectués successivement sur la même plaquette avec des charges croissantes (10, 12, 14 kg, ...) jusqu'à la charge de rupture de l'échantillon. On observe là encore deux domaines : élastique et plastique. Cependant le comportement apparent d'un échantillon qui a déjà subi une déformation plastique devient élastique jusqu'à la contrainte maximale appliquée lors de l'essai à la charge inférieure : cela revient à dire que la limite élastique augmente avec l'écrouissage. L'enveloppe de ces courbes correspondant aux essais successifs, est sensiblement la même courbe que celle que l'on aurait obtenue par un essai unique jusqu'à la rupture. Les pentes des différents domaines linéaires élastiques sont parallèles et permettent donc de définir et de mesurer le module d'Young apparent.

Essais répétés avec la même charge. — Ces essais, conduits dans le domaine élastique, montrent qu'il n'y a pas de variation systématique du module d'Young, ni en fonction du nombre d'essais, ni en fonction de la vitesse de déformation. C'est un résultat analogue à celui trouvé pour des échantillons de WC-Co [(4), (5)] et de $TiC_{0,82}$ (3).

Ces différents essais permettent donc de mesurer la limite élastique, le module d'Young apparent et la contrainte à la rupture. La valeur du module d'Young apparent ne dépend en première approximation que de la fraction volumique en solvant (f_{Co} et f_{Ni}) et de la stœchiométrie du carbure. Cette valeur est sensiblement la même pour les deux types de granulométrie. De plus, un recuit de 2 h à 800°C ($T = 2/3\ T_f$) ne provoque pas de variation du module d'Young. Pour un carbure de même composition en carbone, le module d'Young augmente rapidement avec la fraction volumique en carbure : par exemple pour les composites préparés à partir de carbure d'origine industrielle, le module d'Young

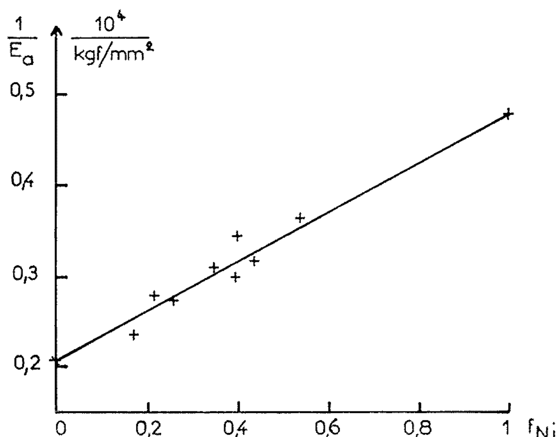


Fig. 2. — Variation de l'inverse du module d'Young apparent des composites TiC-Ni en fonction de la fraction volumique en nickel.

varie de 30 000 à 40 000 kgf/mm² pour une fraction volumique en carbure de 55 à 85 %.

Les points obtenus sont systématiquement inférieurs aux valeurs qui correspondraient à une règle de mélange simple ($E_a = f_{TiC}\ E_{TiC} + f_{solvant}\ E_{solvant}$). Comme dans le cas de la dureté sous charge réduite ([6]), les points expérimentaux sont mieux présentés par la formule correspondant au « couplage parallèle » [([7]), ([8])] (*fig.* 1 et 2) :

$$E_a = \frac{E_{TiC}\ E_{solvant}}{f_{solv}\ E_{TiC} + f_{TiC}\ E_{solv}}.$$

Dans ce cas, la valeur de TiC est extrapolée à partir des valeurs obtenues pour différentes compositions ($TiC_{0,745}$) ([9]), $TiC_{0,82}$ ([3]), $TiC_{0,94}$ [([10]), ([11])] :

$$E_{TiC_{0,97}} = 48\ 000\ \text{kgf/mm}^2$$

et les valeurs du module d'Young du cobalt et du nickel sont :

$$E_{Co} = 21\ 000\ \text{kgf/mm}^2 \quad ([12]), \qquad E_{Ni} = 21\ 000\ \text{kgf/mm}^2 \quad ([12]),$$

On remarque que les valeurs correspondant au solvant sont les mêmes et que la mise en solution solide du carbure de titane et du carbone dans le solvant ne modifie pas sensiblement la valeur du module d'Young.

L'observation métallographique après rupture des plaquettes de flexion, préalablement polies, révèle essentiellement une rupture transgranulaire, quels que soit la taille des cristaux et le type d'échantillons. La fracture principale est le plus souvent accompagnée de fissures secondaires dans toute la plaquette. Assez loin de cette fracture principale, on observe également assez souvent des cristaux cassés. Dans la phase solvant, aussi bien avec le nickel et le cobalt, on observe des glissements, même lorsque l'échantillon n'a subi qu'une déformation ne correspondant uniquement qu'au domaine élastique. L'étude statistique de la fracture dans ces échantillons est actuellement en cours.

Nous avons obtenu l'aide matérielle des Services de Métallurgie Physique du C.E.A. (contrat C.E.A.-D.A.M. n° 2661 T).

(*) Séance du 6 mars 1972.

(1) G. Manier, *Thèse de 3e cycle*, Caen, 27 juillet 1971.
(2) M. Drouzy, *Prackt. Metallography*, 9, 1967, p. 481.
(3) J. L. Chermant, *Rev. int. Hautes Temp. Réfract.*, 6, 1969, p. 299.
(4) Rapport C. E. A.-D. A. M., 2157-R, novembre 1970.
(5) M. Coster, J. L. Chermant et A. Deschanvres, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 446.
(6) J. L. Chermant, A. Deschanvres, G. Hautier, A. Iost et G. Manier (à paraître).
(7) A. Kelly, *Strong. Solids*, Clarendon Press, Oxford, 1966, chap. 5, p. 121.
(8) H. Doi, Y. Fujiwara, K. Miyake et Y. Oosawa, *Met. Trans.*, 1, 1970, p. 1417.
(9) A. Kelly et D. J. Rowcliffe, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 50, 1967, p. 253.
(10) W. S. Williams et R. D. Schaal, *J. Appl. Phys.*, 33, 1962, p. 955.
(11) J. J. Gilman et B. W. Roberts, *J. Appl. Phys.*, 32, 1961, p. 1405.
(12) C. J. Smithells, *Metal Reference Book*, Butterworths, 2, 1967, p. 614.

Groupe de Cristallographie
et Chimie du Solide,
Laboratoire
de Chimie minérale industrielle,
Université de Caen,
esplanade de la Paix,
14-Caen, Calvados.

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et étude du germaniure* Fe_6Ge_5 $\varkappa$ *à l'état monocristallin.* Note (*) de MM. **Bernard Malaman, Alain Courtois, Jacques Ouvrard** et **Roland Wandji**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le germaniure Fe_6Ge_5 $\varkappa$ a été obtenu à l'état monocristallin par réaction chimique de transport avec l'iode. Il cristallise dans le système monoclinique :

$$a = 9{,}95 \text{ Å}, \quad b = 7{,}83 \text{ Å}, \quad c = 7{,}67 \text{ Å}, \quad \beta = 107^\circ 50';$$

trois groupes d'espace sont possibles : C m, C 2 et C $2/m$.

Cette phase est antiferromagnétique : $T_N = 336$ K.

Dans une étude sur les germaniures de fer de teneur en germanium comprise entre 40 et 72 at. %, M. Richardson [1] avait confirmé l'existence d'une phase, $\varkappa$, à 45,5 at. % Ge (*fig.*). Il avait essayé de la préparer par réaction de transport avec l'iode ou le brome, mais les cristaux obtenus, systématiquement maclés, s'étaient révélés inutilisables pour une détermination de structure; il n'avait donc fourni qu'un diagramme de poudre non indexé.

Il nous a paru utile de tenter à nouveau cette cristallisation en perfectionnant les conditions opératoires des réactions de transport; en effet, cette méthode nous est maintenant familière pour l'avoir appliquée à la préparation de nombreux siliciures [(2), (3)].

Afin de préciser les réactions de l'iode sur les germaniures de fer, nous avons d'abord effectué des essais à différentes températures et sur une série d'alliages dont les compositions encadrent celle de la phase cherchée.

La synthèse des alliages, par diffusion à l'état solide, a permis de vérifier les résultats de M. Richardson; la phase $\varkappa$ a un domaine d'homogénéité très étroit et sa teneur en germanium, de 45,5 at. %, permet de lui attribuer la formule Fe_6Ge_5; au-dessus de 740°C, elle se décompose en la variété monoclinique du monogermaniure et en la phase η. Nous avons d'ailleurs observé la minéralisation de ce germaniure lors de recuits isothermes, effectués en présence d'iode et à des températures comprises entre 400 et 650°C; ces traitements fournissent des cristaux, plaquettes allongées ou aiguilles, qui sont assez gros mais toujours fortement maclés.

Les essais de transport ont été réalisés suivant un mode opératoire déjà décrit [2], dans des ampoules de quartz dont les extrémités constituent respectivement la source et le puits. Leurs résultats sont réunis dans le tableau.

A partir des alliages biphasés qui encadrent le germaniure Fe_6Ge_5, le transport du germanium est plus rapide que celui du fer et les produits

sont fortement enrichis en métalloïde. C'est seulement dans le domaine de la phase β que l'activité du métal devient suffisamment élevée pour que le dépôt conserve sensiblement la composition de l'alliage traité.

Ainsi, à partir d'un échantillon à 45,5 at. % Ge, la formation de la phase ϰ au puits résulte surtout de la réaction entre le monogermaniure

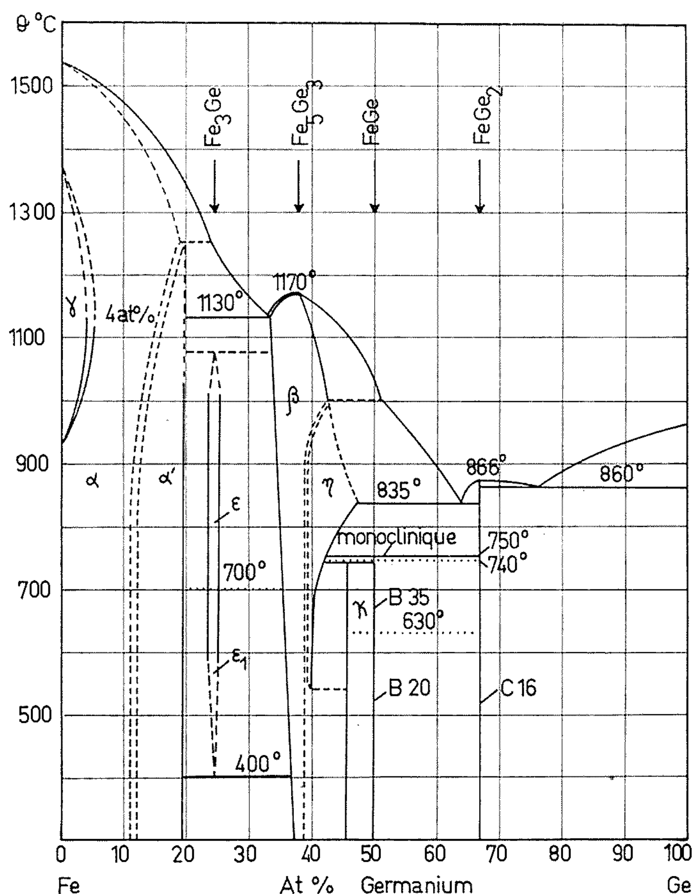


Diagramme d'équilibre du système Fe-Ge d'après (1).

et la phase β qui se déposent successivement; il s'agit là d'une minéralisation isotherme et les cristaux obtenus sont de très mauvaise qualité.

Les résultats de ces essais permettent cependant de prévoir l'existence d'un alliage donneur favorable au transport du germaniure cherché; sa composition doit se situer entre celle de la phase β traitée initialement (37,5 at. % Ge) et celles de la phase η en équilibre avec ϰ.

Cet alliage a été défini; à 39,8 at. % Ge, il est probablement constitué des deux phases β et η. Des transports ont été effectués en veillant à ce

que la composition du solide à la source reste voisine de sa valeur initiale (écarts inférieurs à 0,1 at. % Ge). Ils ont permis de préparer directement la phase $\varkappa$ et leurs résultats ont confirmé l'influence prévisible de la température sur les vitesses relatives de transport du fer et du germanium (tableau).

TABLEAU

Essais de transport effectués sur des alliages FeGe
(durée : 5 jours)

Échantillon traité	Températures (°C) T_1 (source)	T_2 (puits)	Nombre de molécules d'iode/cm³ ($\times 10^{-6}$)	Produit au puits	Résidu à la source
$\varkappa$ + FeGe	500	460	1,5 à 15	Ge	$\varkappa$ + FeGe
	640	600	1,3 à 13	Ge	»
	740	700	1,2 à 12	$FeGe_2$	»
β ou $\eta + \varkappa$	500	460	1,5 à 15	FeGe (B 20)	$\beta + \varkappa$
	640	600	1,3 à 13	FeGe (B 35)	$\eta + \varkappa$
	740	700	1,2 à 12	FeGe (B 35)	$\eta + \varkappa$
β à 37,5 at. % Ge	500	460	1,5 à 15	β	β
	640	600	1,3 à 13	β	β
	740	700	1,2 à 12	β	β
39,8 at. % Ge	550	500	1,5 à 15	FeGe (B 35)	β
	600	500	1,4 à 14	FeGe (B 35)	β
	590	560	1,4 à 14	FeGe (B 35) + $\varkappa$ à 575°C	β
	590	575	1,4 à 14	$\varkappa$	β
	675	615	1,3 à 13	$\varkappa$	β
	700	650	1,25 à 12,5	$\varkappa$	β
	740	700	1,2 à 12	η	β

La plupart des cristaux de $\varkappa$ ainsi obtenus présentent encore une macle multiple. Toutefois, comme ce maclage est plus ou moins important suivant les conditions de croissance, nous avons pu isoler des fragments monocristallins en réalisant le transport sous faible pression d'iode et dans le gradient de température 590-560°C; le dépôt de $\varkappa$ se produit alors dans une zone intermédiaire à 575°C environ.

La détermination des paramètres et du groupe d'espace a été réalisée à l'aide d'une chambre de précession avec la radiation K_α du molybdène. La phase $\varkappa$ cristallise dans le système monoclinique. L'enregistrement des strates $(h\,0\,l)$ et $(0\,k\,l)$ a permis de déterminer la valeur des paramètres :

$$a = 9{,}94 \pm 0{,}02\ \text{Å}, \quad b = 7{,}82 \pm 0{,}02\ \text{Å}, \quad c = 7{,}68 \pm 0{,}02\ \text{Å}, \quad \beta = 108° \pm 30'.$$

Ceux-ci ont été affinés par une méthode de moindres carrés en utilisant les distances réticulaires mesurées sur un cliché de poudre effectué avec le rayonnement K_α du cuivre, sur une chambre Zeeman-Bohlin de 180 mm de circonférence munie d'un double monochromateur. Les valeurs ainsi obtenues sont :

$$a = 9{,}953\ \text{Å}, \qquad b = 7{,}832\ \text{Å}, \qquad c = 7{,}672\ \text{Å}, \qquad \beta = 107^\circ 50'.$$

Les extinctions relevées sur les strates $k = 0,\ 1,\ 2$:

$$hkl: \quad h + k = 2n + 1,$$

conduisent au mode de réseau face C centrée. Trois groupes d'espace sont donc possibles : C 2, C m et C $2/m$.

Les cristaux présentent une macle par pseudomériédrie réticulaire suivant le plan (001).

Une étude cristallographique plus complète et la détermination de la structure sont en cours.

Le germaniure Fe_6Ge_5 χ est antiferromagnétique : $T_N = 336$ K, contrairement aux conclusions de Kanematsu [4] qui le supposait paramagnétique, ou faiblement ferromagnétique, avec une température de Curie inférieure à 400 K.

(*) Séance du 13 mars 1972.

(1) M. Richardson, *Acta Chem. Scand.*, 21, 1967, p. 2305.
(2) R. Wandji, Y. Dusausoy, J. Protas et B. Roques, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1587.
(3) J. M. Albrecht, J. Ouvrard, R. Wandji et B. Roques, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1518.
(4) K. Kanematsu, *J. Phys. Soc. Japan*, 20, 1965, p. 36.

B. M. et J. O. :
Laboratoire de Chimie du Solide, associé au C. N. R. S., n° 158,
Service de Chimie minérale B,
Case officielle n° 72,
54-*Nancy* 01,
Meurthe-et-Moselle;
A. C. : *Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie*,
Case officielle n° 72,
54-*Nancy* 01,
Meurthe-et-Moselle;
R. W. : *Université Fédérale du Cameroun*,
B. P. n° 812, *Yaoundé*,
Cameroun.

CHIMIE MINÉRALE. — *Structure cristalline du thiogermanate de sodium* Na_2GeS_3. Note (*) de Mme **Josette Olivier-Fourcade**, MM. **Étienne Philippot**, **Michel Ribes** et **Maurice Maurin**, présentée par M. Georges Champetier.

La structure cristalline de Na_2GeS_3 a été résolue à l'aide du processus d'addition symbolique. Elle est caractérisée par l'existence de chaînes infinies $(GeS_3)_n^{2n-}$ constituées de tétraèdres GeS_4 reliés par leur sommet, ce qui distingue ce composé de l'hydrate $Na_4Ge_2S_6$, 14 H_2O où l'on rencontre l'anion $Ge_2S_6^{4-}$ constitué de deux tétraèdres GeS_4 accolés par une arête.

Dans l'étude du système Na_2S-GeS_2 nous avons mis en évidence l'existence des trois phases cristallines de formules $Na_4Ge_4S_{10}$, Na_2GeS_3, Na_4GeS_4.

La présence de tétraèdres individualisés GeS_4 dans Na_4GeS_4 ne faisant aucun doute, l'étude structurale de $Na_4Ge_4S_{10}$ ayant montré un arrangement caractéristique de polyanions $Ge_4S_{10}^{4-}$ de type tétrane [1], il devenait intéressant de préciser les motifs structuraux de Na_2GeS_3.

Dans une Note précédente [2] nous donnons le mode de préparation des monocristaux de ce composé et ses constantes cristallographiques. Il cristallise dans le système monoclinique groupe d'espace $P\,2_1/c$ avec :

$$a = 6{,}952\ (7)\ \text{Å},\quad b = 15{,}230\ (9)\ \text{Å},\quad c = 5{,}720\ (5)\ \text{Å},\quad \beta = 115{,}24\ (6);$$

$$\rho_{\text{mes}}^{20°} = 2{,}51\ \text{g/cm}^3,\quad Z = 4,\quad \rho_{\text{calc}} = 2{,}60\ \text{g/cm}^3.$$

La présente étude structurale a été effectuée à l'aide d'un monocristal de dimensions $0{,}16 \times 0{,}03 \times 0{,}28\ \text{mm}^3$. Les réflexions $hk0$-$hk5$ ont été enregistrées par la technique des films multiples en utilisant une chambre de Weissenberg fonctionnant en équi-inclinaison avec la radiation K_α du cuivre.

Les intensités ont été estimées visuellement à l'aide d'une échelle d'intensité préparée par expositions de plus en plus longues d'une réflexion convenable du cristal.

Les valeurs des intensités pour les six films d'une même strate ont été mises à l'échelle ensemble en utilisant des poids selon la formule

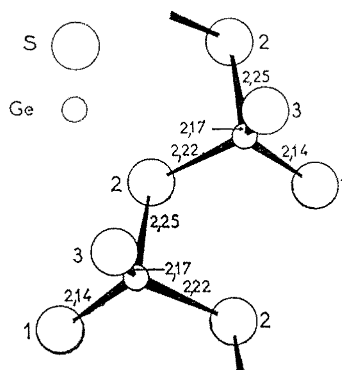
$$W = \left\{ 1{,}0 + \left| \frac{I - 12{,}0}{6{,}0} \right|^2 \right\}^{-1}.$$

Toutes les réflexions indépendantes ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation.

La structure a été résolue à l'aide du processus d'addition symbolique. Après trois cycles d'affinement 188 facteurs de structure normalisés ont été déterminés sous forme de symboles II, I et J (dont 24 facteurs de structure invariants explicitement).

Après avoir choisi arbitrairement ces trois symboles positifs pour fixer l'origine, une synthèse de Fourier tridimensionnelle calculée à partir de ces données nous a permis de localiser les atomes lourds de Ge et S.

Les atomes de sodium ont été localisés alors à l'aide d'une nouvelle synthèse de Fourier tridimensionnelle, utilisant la contribution des atomes lourds pour les 853 réflexions indépendantes utilisées.



A ce stade de l'affinement le facteur de reliabilité R converge vers 13,5 %.

Les coordonnées atomiques sont alors :

Atomes	X	Y	Z
Ge	0,038	0,171	0,346
S_1	0,821	0,066	0,167
S_2	0,962	0,306	0,186
S_3	0,371	0,144	0,444
Na_1	0,783	0,468	0,164
Na_2	0,444	0,335	0,480

L'arrangement principal de la structure est constitué par des chaînes $(GeS_3)_n^{2n-}$ formées de tétraèdres GeS_4 mettant en commun un atome de soufre.

Le motif de répétition de la chaîne représenté sur la figure, est composé de deux tétraèdres (Zweierkette). Les distances Ge-S dans le tétraèdre sont données en angströms.

Cet arrangement est comparable à celui rencontré dans les oxogermanates Na_2GeO_3 [3] et $BaGeO_3$ [4] ainsi que dans les polyphosphates tels que $Li(PO_3)_n$ [5] et les silicates de type enstatite [6].

Les environnements des cations sodium par les atomes de soufre sont des polyèdres quelconques à cinq et six sommets.

Il est intéressant de rapprocher ce travail de celui de Krebs, Pohl et Schiwy [7]. Ces auteurs ont montré récemment, dans l'étude du sel hydraté

de formule globale Na_2GeS_3, 7 H_2O qu'il s'agissait en réalité d'une phase cristalline de formule $Na_4Ge_2S_6$, 14 H_2O où l'arrangement structural est caractérisé par la présence de polyanions $Ge_2S_6^{4-}$ constitués par l'assemblage de deux tétraèdres GeS_4 mettant une arête en commun.

(*) Séance du 21 février 1972.

([1]) E. Philippot, M. Ribes et O. Lindqvist, *Rev. Chim. min.*, 8, 1971, p. 477.
([2]) J. Olivier-Fourcade, M. Ribes, E. Philippot et M. Maurin, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1964.
([3]) H. Vollenkle, A. Wittmann et H. Nowotny, *Monatshefte für Chemie*, 102, 1971, p. 964-970.
([4]) V. Waltraud Hilmer, *Acta Cryst.*, 15, 1962, p. 1101.
([5]) W. Hilmer et K. Dornberger-Schiff, *Acta Cryst.*, 9, 1956, p. 87.
([6]) B. E. Warren et D. I. Modell, *Z. Krist.*, 75, 1930, p. 1.
([7]) B. Krebs, S. Pohl et W. Schiwy, *Angewandte Chemie*, 82, (21), 1970, p. 884.

Laboratoire de Chimie minérale C,
Université des Sciences et Techniques
du Languedoc,
place Eugène-Bataillon,
34-Montpellier, Hérault.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les pentaborates hydratés de sodium et de lithium.* Note (*) de M. **Ali Benhassaïne**, présentée par M. Georges Champetier.

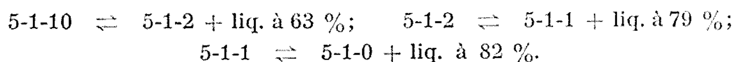
Les systèmes binaires formés par l'eau et ces deux sels avaient déjà été examinés. Ils ont cependant revélé de nouveaux équilibres.

Dans le cadre d'une étude générale des pentaborates alcalins ([1]) les systèmes binaires eau-pentaborate de sodium ou de lithium ont été réexaminés grâce à la réalisation d'un nouvel appareillage d'analyse thermique différentielle sous pression ([2]).

Pentaborate de sodium. — Au cours d'études antérieures [([3]), ([4])], trois hydrates (10-2-1 H_2O) s'étaient manifestés. Par la suite un tétrahydrate a été mis en évidence ([5]). Les nouveaux équilibres liquide-solide obtenus au-dessus de 100°C au cours de ce travail sont présentés sur la figure 1. Les graphiques traduisant l'étude calorimétrique des invariants ont permis de préciser la nature des équilibres; ils n'ont pas été portés sur la figure afin de ne pas surcharger le diagramme.

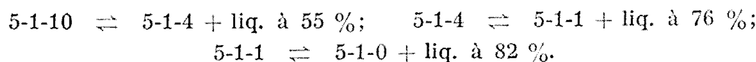
Les domaines stables sont celui du décahydrate $5\,B_2O_3$, Na_2O, $10\,H_2O$, puis successivement ceux du tétrahydrate (de 106 à 225°C), du dihydrate (de 225 à 308°C), du monohydrate (de 308 à 350°C), enfin celui du sel anhydre. Des équilibres métastables apparaissent aussi et sont fonction du produit de départ.

Le pentaborate décahydraté est en équilibre avec les solutions saturées jusqu'à 106°C, température à laquelle une réaction de transition donne naissance au tétrahydrate; mais il peut se maintenir au-delà de cette température et donner une péritexie métastable qui fait apparaître le dihydrate à 117°C. Ce dernier phénomène, déjà signalé ([3]), n'a pas été retrouvé dans une seconde étude ([4]) où la péritexie à 106°C était interprétée alors comme une transition entre déca et dihydrate. Les mélanges obtenus par déshydratation brusque, mais incomplète, du pentaborate décahydraté et soumis ensuite à l'ATD, présentent trois paliers de transition à 117, 308 et 350°C qui correspondent respectivement aux transitions :



$$5\text{-}1\text{-}10 \rightleftharpoons 5\text{-}1\text{-}2 + \text{liq. à } 63\,\%; \qquad 5\text{-}1\text{-}2 \rightleftharpoons 5\text{-}1\text{-}1 + \text{liq. à } 79\,\%;$$
$$5\text{-}1\text{-}1 \rightleftharpoons 5\text{-}1\text{-}0 + \text{liq. à } 82\,\%.$$

Les mélanges recuits en tube scellé à 150°C, ou chauffés à 100°C pendant 1 ou 2 jours ([5]), présentent, eux aussi, trois paliers successifs, mais à 106, 256 et 350°C qui correspondent respectivement aux transitions :



$$5\text{-}1\text{-}10 \rightleftharpoons 5\text{-}1\text{-}4 + \text{liq. à } 55\,\%; \qquad 5\text{-}1\text{-}4 \rightleftharpoons 5\text{-}1\text{-}1 + \text{liq. à } 76\,\%;$$
$$5\text{-}1\text{-}1 \rightleftharpoons 5\text{-}1\text{-}0 + \text{liq. à } 82\,\%.$$

La transition stable à 225°C entre le tétra et le dihydrate n'a pu être observée en ATD qu'en présence de volume mort. Le pentaborate tétrahydraté tend à se maintenir dans un état métastable jusqu'à 256°C, sa décomposition péritectique donnant naissance au monohydrate. Un tel comportement a déjà été observé avec le pentaborate de potassium ([1]).

Les résultats obtenus ont été complétés et confirmés par les mesures de solubilité effectuées sous pression à partir des différents hydrates soi-

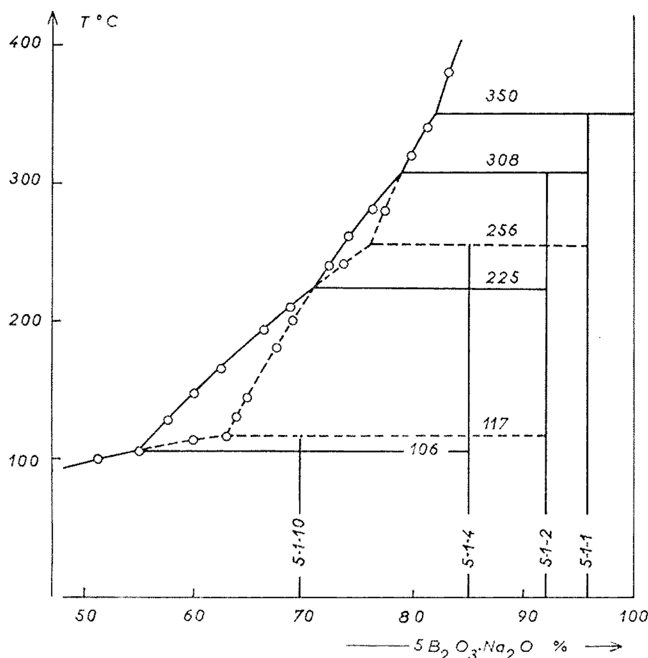


Fig. 1. — Le système eau-pentaborate de sodium.

○ Solubilité; ——— Équilibres stables; - - - - - Équilibres métastables;

gneusement identifiés et cristallisés au préalable afin d'éviter la formation de produits amorphes qui se solubilisent difficilement. Les résultats de ces mesures sont portés sur la figure 1.

L'analyse thermogravimétrique permet également de constater la différence de comportement des divers pentaborates de sodium. Le décahydrate se déshydrate d'une façon continue. Par contre, si l'on opère à partir du pentaborate décahydraté recuit en tube scellé à 100°C, la courbe présente trois paliers intermédiaires pour les compositions 4, 2 et 1 H_2O. Ces résultats sont encore plus nets si l'on part du pentaborate tétrahydraté. En dépit de cette différence de comportement, le décahydrate montre toujours le même spectre radiocristallographique.

Pentaborate de lithium. — Au cours d'une étude antérieure ([3]) deux hydrates à 10 et 1 molécule d'eau participaient aux équilibres liquide-solide. Cependant l'analyse thermogravimétrique laissait apparaître un palier pour la composition 2 H_2O. L'examen radiocristallographique a montré le caractère amorphe des produits obtenus par déshydratation. Des recuits

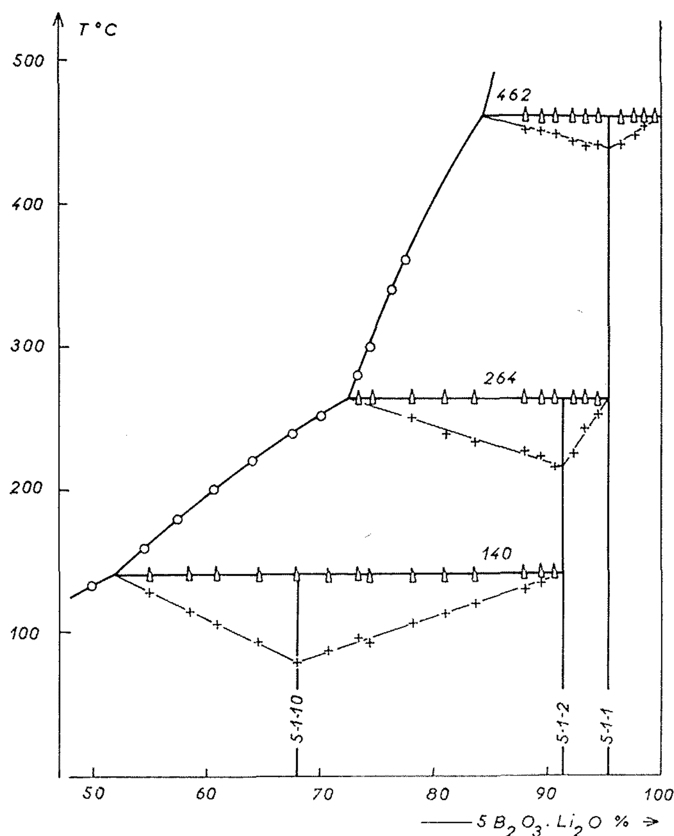


Fig. 2. — Le système eau-pentaborate de lithium.

○ Solubilité; △ Analyse thermique; + Effet thermique.

prolongés, en tube scellé, se sont donc avérés nécessaires. Les mélanges, préalablement dosés, ont alors été soumis à l'ATD. L'étude calorimétrique des invariants a permis de préciser la composition des phases obtenues. La mesure des solubilités sous pression a complété les résultats.

La figure 2 présente l'ensemble des résultats. Quatre domaines sont délimités. Le pentaborate décahydraté 5 B_2O_3, Li_2O, 10 H_2O est en équilibre avec les solutions saturées jusqu'à 140°C. Une réaction de transition donne alors naissance au dihydrate et à une solution à 52 %.

Au-delà de 140°C, c'est le dihydrate qui se manifeste jusqu'à 265°C, température à laquelle il se décompose en donnant le monohydrate et une solution à 72,50 %.

Le monohydrate présente un domaine de stabilité allant jusqu'à 462°C, température assez exceptionnelle pour un composé hydraté. Il donne ensuite le sel anhydre.

Tous les essais destinés à provoquer l'apparition du pentaborate de lithium à 4 H_2O ont conduit au dihydrate.

L'analyse thermogravimétrique a permis de confirmer les résultats obtenus. Le pentaborate décahydraté présente des variations dans la vitesse de déshydratation pour les compositions à 2 et 1 molécule d'eau. Le pentaborate décahydraté recuit à 160°C en tube scellé, et soumis à l'analyse thermogravimétrique montre deux paliers très nets pour les compositions à 2 et 1 molécule d'eau.

Tous ces composés ont été isolés; leurs diagrammes de poudre ont été obtenus, souvent après recuit. Ceux-ci pour la plupart étaient déjà connus. Cependant, cette étude a permis de constater que le spectrogramme X proposé pour le pentaborate de lithium monohydraté était en réalité celui du dihydrate.

(*) Séance du 6 mars 1972.

(1) A. Benhassaine et P. Toledano, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 396.
(2) P. Toledano et A. Benhassaine, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1577.
(3) R. Bouaziz, *Ann. chim.*, 1961, p. 356.
(4) R. Bouaziz et J. Y. Basset, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1520.
(5) N. P. Nies et R. W. Hulbert, *J. Chem. Eng. Data*, 12, 1967, p. 303.

Laboratoire de Chimie minérale des Sels,
Université Paris VI,
9, *quai Saint-Bernard,*
Bât. F,
75-*Paris*, 5e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Structure du perchlorate de phényl-1, tétraméthyl-2.3.5.5 pyrazolinium-2.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Aubagnac, José Elguero**, Mme **Berthe Rérat**, MM. **Claude Rérat** et **Yoshiaki Uesu**, présentée par M. Georges Champetier.

Ce composé cristallise dans le système orthorhombique, groupe de symétrie n° 19 : $P\ 2_1\ 2_1\ 2_1$. La maille a pour paramètres : $a = 12{,}186 \pm 0{,}008$ Å; $b = 17{,}18 \pm 0{,}01$ Å; $c = 7{,}348 \pm 0{,}008$ Å et Z = 4. (Cu, $\lambda\ K_{\alpha_1} = 1{,}5405$ Å). A partir de l'analyse du réseau réciproque à l'aide d'un diffractomètre automatique, la structure a été déterminée par la méthode de l'atome lourd associée au calcul des phases par la formule de la tangente. Le cycle pentagonal est plan. L'atome d'azote N_1 lié au groupement phénylique a une structure pyramidale et l'atome d'azote N_2 lié au groupement méthylique, une structure plane. L'angle des plans de moindre inertie des deux cycles est de 67°. Ces résultats sont en accord avec les spectres ultraviolets et de RMN.

L'hybridation des deux atomes d'azote du pyrazole, du pyrazolinium, de la pyrazoline ou de leurs dérivés substitués a déjà fait l'objet de divers travaux [(1) à (9)].

La présente Note apporte des données supplémentaires sur ce point en considérant l'exemple de l'ion pyrazolinium-2 substitué en N_1 par un groupement phénylique et en 2.3.5.5, par des groupements méthyliques.

Le perchlorate cristallise sous forme de lamelles appartenant au système orthorhombique. Après un examen préliminaire par diagrammes de Weissenberg, une analyse radiocristallographique a été effectuée au moyen d'un diffractomètre automatique à quatre cercles, avec le rayonnement K_α du cuivre (Cu, $\lambda\ K_{\alpha_1} = 1{,}5405$ Å).

La maille a pour paramètres :

$$a = 12{,}186 \pm 0{,}008 \text{ Å}; \quad b = 17{,}18 \text{ Å} \pm 0{,}01 \text{ Å}; \quad c = 7{,}348 \pm 0{,}008 \text{ Å}.$$

Les extinctions systématiques sont celles du groupe de symétrie n° 19 : $P\ 2_1\ 2_1\ 2_1$. La valeur de la densité, mesurée par flottation, indique quatre molécules dans la maille.

La mesure des intensités intégrées, effectuée par balayage $\omega - 2\theta$, a porté sur 1552 réflexions. Seules, les corrections de Lorentz-polarisation ont été appliquées.

La structure n'a pas été résolue aisément malgré la présence de l'ion ClO_4^-. En effet, les sections de densité électronique, calculées avec les phases du chlore, de position connue à partir des diagrammes de Patterson, n'ont pas été assez claires pour permettre de placer les deux cycles organiques avec une précision suffisante.

Pour remédier à cette insuffisance d'efficacité de la méthode de l'atome lourd, attribuée à la valeur trop faible du rapport $Z_{Cl}^2 / \sum_j Z_j^2$ (0,09), on a alors associé à cette méthode l'utilisation de la formule de la tangente [10] de la manière indiquée ci-dessous.

TABLEAU

Paramètres atomiques pour R = 0,13

	$x.10^4$	$y.10^4$	$z.10^4$	B (Å²).10		$x.10^4$	$y.10^4$	$z.10^4$	B (Å²).10
C_l...	2 035	2 135	3 227	48	C_4....	5 441	1 826	2 098	75
O_1...	3 146	2 275	3 478	104	C_5....	4 456	3 130	— 103	57
O_2...	1 823	1 370	2 955	125	C_6....	2 748	672	—1 468	75
O_3...	1 497	2 529	1 689	198	C_7....	4 374	747	—3 692	84
O_4...	1 723	2 411	4 825	174	C_8....	5 439	408	— 400	50
N_1...	4 544	942	— 257	51	C_9....	6 518	625	— 742	56
N_2...	4 839	1 725	399	50	C_{10}...	7 317	37	— 919	68
C_1...	4 368	2 259	— 597	58	C_{11}...	7 068	—708	— 248	68
C_2...	3 747	1 940	—2 067	80	C_{12}...	5 937	—935	159	74
C_3...	3 847	1 061	—1 870	54	C_{13}...	5 157	—353	225	66

Les facteurs normalisés de module supérieur à 1,5 sont au nombre de 251 et donnent naissance à 14171 triplets (redondances comprises). Dans 43 de ces facteurs, la contribution trigonométrique des quatre atomes de chlore de la maille est supérieure à 0,85. Les phases correspondantes, calculées à partir des atomes de chlore seuls, ont été affinées et en même temps utilisées pour le calcul de nouvelles phases, en appliquant la formule de la tangente aux 251 facteurs normalisés.

Après deux cycles, les phases calculées étaient au nombre de 230, les 43 premières ne s'étant pas écartées de leurs valeurs initiales de plus de 2°. Pour 10 phases non déterminées sur 21, la variance était trop élevée selon le test d'élimination proposé par Karle et Karle [limite supérieure admise : $\sigma^2(\varphi) = 0,5\ \mathrm{rd}^2$] [11]. Pour les 11 autres, l'une au moins des phases $\varphi_{H'}$ et $\varphi_{H-H'}$ restait inconnue dans chaque triplet.

Les sections de densité électronique calculées avec ces 230 facteurs (séries E_H) font apparaître nettement 15 atomes sur les 20 qui constituent la molécule de perchlorate (exception faite des 19 atomes d'hydrogène). Les sections obtenues avec les phases calculées à partir de ces 15 atomes ont donné la structure complète.

L'affinement des paramètres atomiques a été effectué par la méthode des moindres carrés appliquée au 1552 facteurs de structure observés, en considérant comme isotropes les facteurs atomiques d'agitation thermique (tableau). Dans ces conditions, avec un facteur résiduel relativement élevé (R = 0,13), les sections $F_o - F_c$ font apparaître des

maximums de densité électronique à l'emplacement prévu de la plupart des atomes d'hydrogène et révèlent une forte anisotropie dans l'agitation thermique de l'ion ClO_4^-.

Il est possible dès à présent de considérer comme acquis les résultats suivants concernant la molécule organique.

Le noyau pentagonal est plan (*fig.*).

L'atome N_1 a une structure pyramidale et le cycle benzénique qui lui est fixé est orienté autour de la liaison N_1C_8 de manière à réaliser l'encom-

Fig. 1 *a* Fig. 1 *b*

Fig. 1 *a*. — Projection suivant l'axe *c*.

Fig. 1 *b*. — Projection suivant une direction du plan de l'hétérocycle.
(Distances en angströms, angles en degrés.)

brement minimal. L'atome C_{13} de ce cycle se trouve ainsi à peu près équidistant des deux groupements méthyliques fixés en C_3 sur l'hétérocycle ($C_{13}C_6 = 3,64$ Å; $C_{13}C_7 = 3,58$ Å). Cette disposition impose aux plans des cycles de faire un angle de 67°, ce qui est conforme à l'interprétation des spectres ultraviolets et de RMN ([9]).

L'atome d'azote N_2, chargé positivement, a une structure plane.

Les valeurs des distances interatomiques et des angles de valence indiquées sur la figure paraissent en accord avec les valeurs généralement observées, compte tenu de la précision avec laquelle ont été déterminées les positions atomiques.

La distance de 1,31 Å qui sépare les atomes N_2 et C_1 permet de supposer un caractère de double liaison à la liaison N_2C_1, d'autant plus que la

conformation plane de l'atome C_1, révélée par la présence, dans le plan du cycle, du groupement méthylique qui lui est fixé, en apporte la confirmation.

En conclusion, ces résultats (structures respectivement pyramidale et plane des atomes N_1 et N_2, double liaison N_2C_1, caractère aliphatique du reste du cycle) s'accordent avec une étude antérieure ([5]) portant sur un pyrazolinium substitué de la même manière, mais avec un groupement méthylique en N_1. Dans ce dérivé N_1-méthylé, la conformation du cycle n'est pas plane, probablement par suite du rapprochement entre les groupements méthyliques situés en N_1 et C_3. Le groupement phénylique, par contre ici, n'exercerait pas de contrainte sur le cycle pentagonal par suite de sa forme plane et de la libre rotation qu'il subit autour de la liaison N_1C_8. Une étude précise des contacts de Van der Waals, compte tenu de la position des atomes d'hydrogène, serait souhaitable afin de s'en assurer.

Tous les calculs relatifs à cette étude ont été effectués sur l'ordinateur « Pallas » N 32 des Laboratoires de Bellevue.

(*) Séance du 28 février 1972.

([1]) H. W. W. Ehrlich, *Acta Cryst.*, 13, 1960, p. 946.
([2]) J. Berthou, J. Elguero, et C. Rérat, *Acta Cryst.*, B, 26, 1970, p. 1880.
([3]) F. K. Karsen, M. S. Lehmann, I. Sotofte et S. E. Rasmusen, *Acta Chem. Scand.*, 24, 1970, p. 3248.
([4]) J. L. Galigné et J. Falgueirettes, *Acta Cryst.*, B, 25, 1969, p. 1637.
([5]) R. Jacquier, G. Lepicard, C. Rérat et D. de Saint-Giniez, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1786.
([6]) M. Nardelli et G. Fava, *Acta Cryst.*, 25, 1962, p. 214.
([7]) B. Duffin, *Acta Cryst.*, B, 24, 1968, p. 1256.
([8]) K. K. Cheung, D. Melville, K. H. Overton, J. M. Robertson et G. A. Sim, *J. Chem. Soc.*, B, 1966, p. 853.
([9]) J. L. Aubagnac, J. Elguero et R. Jacquier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3292.
([10]) J. Karle, *Acta Cryst.*, B, 24, 1968, p. 182.
([11]) J. Karle et I. L. Karle, *Acta Cryst.*, 21, 1966, p. 849.

Laboratoire de Cristallographie,
C. N. R. S.,
1, *place Aristide-Briand,*
92-*Bellevue, Hauts-de-Seine*

et

Université des Sciences et Techniques
du Languedoc,
place Eugène-Bataillon,
34-*Montpellier,*
Hérault.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'hétérocycles polycycliques bihétéroatomiques à partir du benzo-(b) furyl-2 lithium.* Note (*) de MM. **Paul Cagniant** et **Louis Perrin**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs ont effectué la synthèse d'une part d'acides benzo-(b) furyl-2 thioalcanoïques et la cyclisation de quelques-uns d'entre eux, d'autre part ils ont préparé plusieurs benzo-(b) furyl-2 thioalcoylcétones dont ils ont étudié la cyclodéshydratation.

La condensation acidocatalysée de la *2 H*-benzo-(*b*) furannone-3 avec quelques mercaptoalcanoïques a été récemment développée par l'un de nous [1]; c'est ainsi que la synthèse du *2 H*-thiinno-[3.2-*b*] [1]-benzofuranne à partir de l'acide β-mercaptopropionique a pu être réalisée. Nous décrivons dans cette Note la voie d'accès au composé isomère la *1 H*-thiinno-[2.3-*b*] [1]-benzofuranne. La réaction précédente n'est pas applicable à la *3 H*-benzo (*b*) furannone-2 par suite de son caractère lactonique, par ailleurs la sulfochloruration du benzo-(*b*) furanne est irréalisable étant donné la grande aptitude de cet hétérocycle à la polymérisation. Aussi nous avons étudié la sulfuration du benzo-(*b*) furyl-2 lithium [2] et la condensation du composé (I) ainsi obtenu avec les esters ω-bromés et les cétones α-halogénées. Dans les conditions utilisées pour le benzo-(*b*) thiophène [3] et récemment pour le benzo-(*b*) sélénophène [[4], [5]] nous avons obtenu avec les esters bromacétique, bromo-2 et 3 propioniques et bromo-4 butyrique respectivement (Rdt 45 à 60 %) le [benzo-(*b*)-2 thio] acétate d'éthyle (II), le [benzo-(*b*)-furyl]-2 thio-2 propionate d'éthyle (IV), le [benzo-(*b*) furyl-2 thio]-3 propionate d'éthyle (VI) et le [benzo-(*b*) furyl-2 thio]-4 butyrate d'éthyle (VIII).

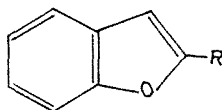
Les esters, par hydrolyse alcaline, conduisent aux acides correspondants (III), (V), (VII) et (IX) avec des rendements quantitatifs. Par action du sulfate de méthyle sur (I) on obtient le benzo-(*b*) furyl-2 thiométhyléther (XI) facilement acylé (AcCl, $AlCl_3$ dans CS_2) en la cétone (XV).

(I) Condensé avec la chloracétone, la bromo-3 butanone-2 et la chloro-2 cyclohexanone conduit respectivement (avec 60 à 70 % de rendement) aux cétones suivantes : [benzo-(*b*) furyl-2 thio]-acétone (XII), [benzo-(*b*) furyl-2 thio]-3 butanone-2 (XIII) et [benzo-(*b*) furyl-2 thio]-2 cyclohexanone (XIV).

La cyclisation du chlorure de l'acide (VII) se fait avec un très mauvais rendement (10 %) pour donner la dihydro-2.3-oxo-*1 H*-thiinno-[2.3-*b*] [1]-benzofuranne (XV). L'acide (IX), chauffé avec l'APP, conduit avec un faible rendement à l'oxo-1 tétrahydro-1.2.3.4 thiépinno-[2.3-*b*] [1]-benzofuranne (XVI).

Par contre, la cyclodéshydratation des cétones (XII), (XIII) et (XIV) s'est effectuée au moyen de l'APP avec des rendements de 70 % environ pour donner respectivement les méthyl-1 (XVIII) et diméthyl-1.2 thiéno-[2.3-*b*] [1]-benzofurannes (XIX), et le tétrahydro-1.2.3.4 [1]-benzothiéno-[2.3-*b*] [1]-benzofuranne (XX).

Nous n'avons pu jusqu'à présent obtenir le [1]-benzothiéno-[3.2-*b*] [1]-benzofuranne (XXI) par déshydrogénation de (XX).



(I) R = SLi

(II) R = $SCH_2COOC_2H_5$

(III) R = SCH_2COOH

(IV) R = $SCH(CH_3)—COOC_2H_5$

(V) R = $SCH(CH_3)—COOH$

(VI) R = $S(CH_2)_2COOC_2H_5$

(VII) R = $S(CH_2)_2COOH$

(VIII) R = $S(CH_2)_3COOC_2H_5$

(IX) R = $S(CH_2)_3COOH$

(X) R = $S(CH_2)_2OH$

(XI) R = SCH_3

(XII) R = SCH_2COCH_3

(XIII) R = $SCH(CH_3)—COCH_3$

(XIV) R = Cl O

Cette méthode de synthèse semble être assez générale : à partir d'un benzofuranne substitué de façon appropriée sur l'homocycle A nous accédons aux hétérocycles complexes (XVI), (XVII), (XVIII), (XIX) et (XX) substitués de façon correspondante sur A.

Description des composés obtenus :

(II) $C_{12}H_{12}O_3S$, É$_{1}$ 138°, huile jaune pâle d'odeur forte, n_D^{24} 1,5730; acide correspondant (III), $C_{10}H_8O_3S$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 85°, traité par le chlorure de thionyle cet acide est rapidement résinifié ainsi que ses homologues (V), (VII), (IX).

(IV) $C_{13}H_{14}O_3S$, É$_{0,8}$ 138°, huile jaune pâle d'odeur forte, $n_D^{21,8}$ 1,5545; acide correspondant (V), $C_{11}H_{10}O_3S$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 100°.

(VI) $C_{13}H_{14}O_3S$, É$_{0,5}$ 140°, huile jaune pâle d'odeur forte, n_D^{27} 1,5578; acide correspondant (VII), $C_{11}H_{10}O_3S$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 79°.

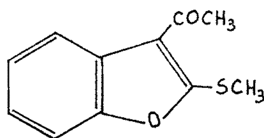
(VIII) $C_{14}H_{16}O_3S$, É$_{0,5}$ 160°, huile jaune, n_D^{20} 1,558; acide correspondant (IX), $C_{12}H_{12}O_3S$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 69°,5.

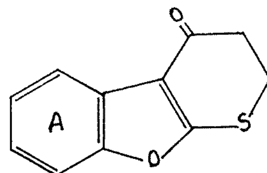
(X) $C_{10}H_{10}O_2S$, É$_{0,8}$ 144°, huile peu colorée, n_D^{20} 1,6183; phényluréthanne $C_{17}H_{15}O_3SN$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 92°.

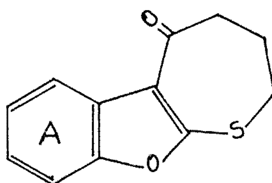
(XI) C_9H_8OS, $É_{15}$ 120°, huile incolore, d'odeur déséagrable, n_D^{20} 1,618; sulfone $C_9H_8O_3S$, paillettes incolores (alcool), F 79°.

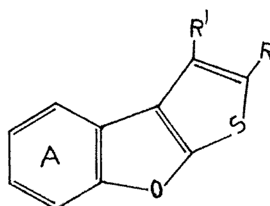
(XII) $C_{11}H_{10}O_2S$, $É_{1,5}$ 140°, huile jaune pâle d'odeur désagréable, $n_D^{21,2}$ 1,6300; dinitro-2.4 phénylhydrazone $C_{17}H_{14}O_5SN_4$, paillettes rouge orangé (alcool-benzène), F 142°.

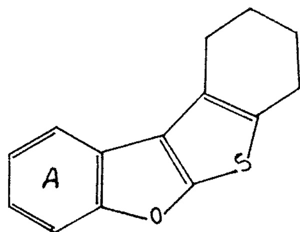
(XIII) $C_{12}H_{12}O_2S$, $É_1$ 140°, huile jaune pâle d'odeur alliacée, $n_D^{24,4}$ 1,5825; dinitro-2.4 phénylhydrazone $C_{18}H_{16}O_5SN_4$, paillettes orangées (alcool-benzène), F 126°.

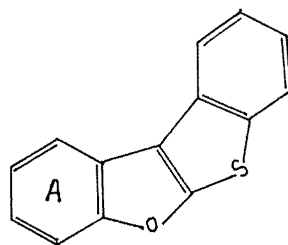












(XV) (XVI)
(XVII) (XVIII) R = H, R' = CH_3
(XIX) R = R' = CH_3
(XX) (XXI)

(XIV) $C_{14}H_{14}O_2S$, paillettes incolores (alcool), F 92°, ce composé cétonique ne peut être distillé même sous grand vide sans donner lieu à une décomposition; dinitro-2.4 phénylhydrazone $C_{20}H_{18}O_5SN_4$, paillettes orangées (benzène-alcool), F 164°.

(XV) $C_{11}H_{10}O_2S$, $É_1$ 154°, paillettes incolores (alcool aqueux), F 65°.

(XVI) $C_{11}H_8O_2S$, paillettes incolores (alcool), F 113°.

(XVII) $C_{12}H_{10}O_2S$, paillettes incolores (alcool), F 155°.

(XVIII) $C_{11}H_8OS$, $É_1$ 115°, huile pâle, $n_D^{27,6}$ 1,6275; picrate $C_{17}H_{11}O_8SN_3$, paillettes orangées (alcool absolu), F 75°; complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone $C_{24}H_{13}O_8SN_3$, paillettes rouges (alcool absolu), F 175°.

(XIX) $C_{12}H_{10}OS$, aiguilles incolores (alcool méthylique), F 60°; picrate $C_{18}H_{13}O_8SN_3$, paillettes rouge sang (alcool absolu), F 102°,5; complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone $C_{25}H_{15}O_8SN_3$, paillettes rouges (alcool absolu), F 174°.

(XX) $C_{14}H_{12}OS$, $É_1$ 175° (Rdt 60 %), paillettes incolores (alcool), F 69°; picrate $C_{20}H_{15}O_8SN_3$, paillettes rouge foncé (alcool absolu), F 87°; complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone $C_{27}H_{17}O_8SN_3$, paillettes brun rouge (alcool absolu), F 163°.

(*) Séance du 6 mars 1972.

(1) L. Perrin et D. Cagniant, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1441.

(2) (*a*) E. Smith, *Iowa State Coll. J. Sci.*, 12, 1937, p. 155; (*b*) H. Cattaneo, G. Gelmi et H. Zavia, *Farmaco Ed. Sci.*, 16, 1961, p. 741-750. Le benzo-(*b*) furyl-2 lithium a été assez peu étudié jusqu'à présent.

(3) Th. E. Young et C. R. Hamel, *J. Org. Chem.*, 35, 1970, p. 816.

(4) P. Cagniant, G. Kirsch et M. Renson, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1363.

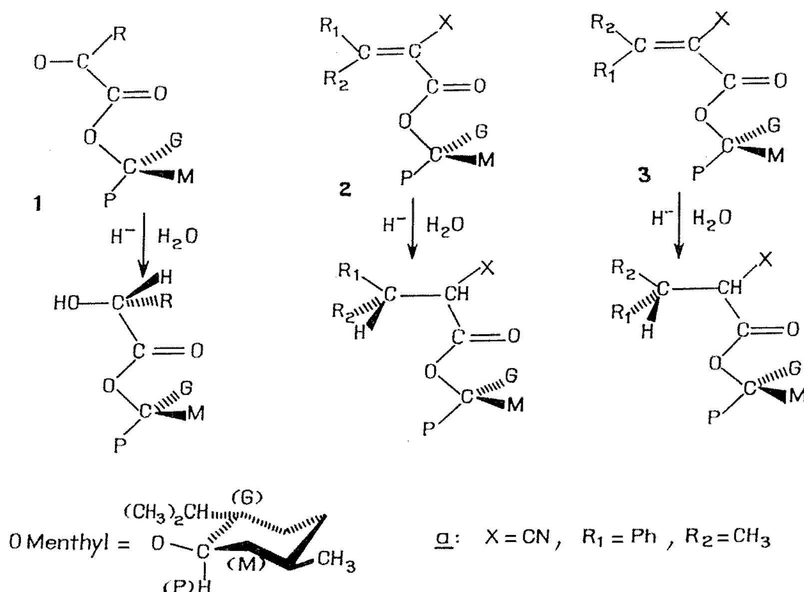
(5) G. Kirsch et P. Cagniant, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 902.

Université de Metz,
Faculté des Sciences,
Laboratoire de Chimie organique,
Ile du Saulcy,
57-*Metz, Moselle.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Influence de l'isomérie* cis *et* trans *d'un composé éthylénique chiral sur l'induction asymétrique.* Note (*) de MM. **Daniel Cabaret** et **Zoltan Welvart**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

L'induction asymétrique observée lors de la réduction de l'α-cyano β-méthyl cinnamate de menthyle est inverse pour les deux isomères *cis* et *trans*, ce qui montre que l'isomérie géométrique de la double liaison éthylénique est déterminante pour la stéréochimie de la réduction.

Il est bien connu que la règle de Prelog permet de prévoir l'induction asymétrique lors de la réduction d'un α-céto-ester chiral [1]. D'après cette règle, l'attaque du carbonyle du composé par l'hydrure réducteur peut s'effectuer, soit du côté du substituant le plus gros (G), soit du côté du substituant moyen (M), cette dernière attaque étant privilégiée.

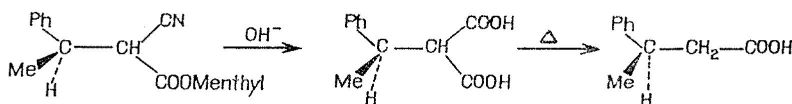


La règle de Prelog permet également de prévoir l'induction asymétrique observée lors de l'addition 1-4 d'un réactif organomagnésien sur un ester chiral α, β-éthylénique, et ce bien que le centre d'attaque soit plus éloigné du groupement ester chiral [2].

En admettant que la direction d'attaque est conditionnée principalement par la configuration R ou S de l'ester chiral, la configuration du nouveau carbone asymétrique créé doit dépendre également de la géométrie de la double liaison éthylénique (*voir* schéma). Ainsi, la réduction 1-4 des deux esters **2** et **3**, isomères géométriques, devrait conduire à des esters saturés différents dans lesquels les carbones β chiraux formés sont énantiomères. Bien que ce rôle de l'isomérie géométrique du réactif électrophile ait déjà été avancé pour expliquer l'induction asymétrique observée lors de la réduction des aldimines chirales [3], à notre connaissance, la validité de cette hypothèse n'a pas encore été soumise à une vérification directe.

Nous nous sommes proposés de vérifier ce point en préparant les deux alcoylidènes cyanacétate de menthyle isomères **2** *a* et **3** *a*. Ces isomères sont préparés par la méthode de Cope [4] à partir du cyanacétate de menthyle. L'un des isomères, l'isomère *trans* **2** *a* peut être séparé à l'état pur par cristallisation (F 67°) tandis que l'isomère *cis* **3** *a* n'est obtenu qu'avec une pureté de 72 %, le restant étant l'isomère *trans*.

Les cyanacétates obtenus par réduction de **2** *a* et **3** *a* au moyen de $LiAlH_4$ ont été transformés, selon le schéma suivant [5], en acide β-phényl butyrique dont la rotation moléculaire et la configuration sont connues [6].



Les résultats obtenus figurent dans le tableau suivant :

Tableau

Produit réduit	Isomère obtenu	$[\alpha]_{546}^{22}$ de l'acide (°C)	Rdt optique (%)
2 *a*	S (+)	+3,26	4,7
49 % **2** *a* + 51 % **3** *a*	R (—)	—3,39	4,9
28 % **2** *a* + 72 % **3** *a*	R (—)	—5,98	8,7

Ce tableau montre :

1° que l'isomère *trans* **2** *a* conduit à l'acide phénylbutyrique S tandis que l'isomère *cis* **3** *a* conduit à l'acide R;

2° les rendements optiques sont très différents : 4,7 % pour l'isomère *trans* et environ 14 % pour l'isomère *cis*, cette dernière valeur ayant été calculée à partir des deux dernières lignes du tableau.

Le premier résultat confirme la validité de notre prédiction. Quant au second, c'est-à-dire la différence de rendement optique observée, un travail en cours devrait permettre d'en déterminer la cause.

(*) Séance du 28 février 1972.

([1]) J. Mathieu et J. Weill-Raynal, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 1211; J. D. Morrison et H. S. Mosher, *Asymetric Organic Reactions*, Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1971, chap. II, p. 50; E. L. Eliel, *Stereochemistry of Carbon Compounds*, Mc Graw Hill Inc., New York, 1962, p. 114.

([2]) Y. Inouye et H. M. Walborsky, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 2706.

([3]) J. P. Charles, H. Christol et G. Solladie, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 4439.

([4]) A. C. Cope et C. M. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 3452.

([5]) D. Cabaret et Z. Welvart, *Chem. Comm.*, 1970, p. 1064.

([6]) J. Almy et D. J. Cram, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 4459 et références citées.

Groupe de Recherches n° 12,
C. N. R. S., B. P. 28,
94-*Thiais*,
Val-de-Marne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Détermination de la configuration absolue du diméthyl-2.2 tétralol-1 et du diméthyl-2.2 indanol-1.* Note (*) de

MM. Philippe Briaucourt, Jean-Paul Guetté et Alain Horeau, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

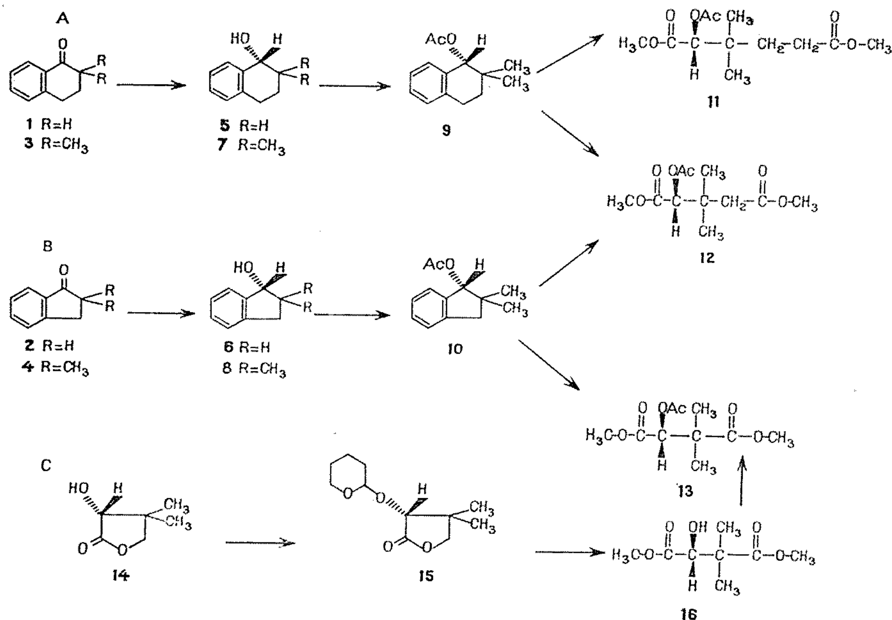
Confirmation par des filiations chimiques sans ambiguïté de la configuration absolue du diméthyl-2.2 tétralol-1 et du diméthyl-2.2 indanol-1.

La réduction asymétrique des cétones **1**, **2**, **3** et **4** par le complexe $LiAlH_4$ et (—)-quinine dans l'éther conduit respectivement aux carbinols secondaires **5**, **6**, **7** et **8**, dont le pouvoir rotatoire est négatif dans le chloroforme [1]. La configuration absolue de l'indanol-1, **6**, R (—) est connue [2], de même que celle du tétralol-1, **5**, R (—) [3]. Par application des règles de déplacement de Freudenberg, nous avons déduit, dans une Note précédente [1], que les configurations absolues du diméthyl-2.2 tétralol-1, **7** et du diméthyl-2.2 indanol-1, **8** sont également R (—) dans le chloroforme. Il nous a paru nécessaire de confirmer cette hypothèse par des filiations chimiques sans ambiguïté.

Le diméthyl-2.2 tétralol-1, **7** et le diméthyl-2.2 indanol-1, **8** ont été dédoublés par cristallisation fractionnée dans le mélange cyclohexane-acétate d'éthyle des camphanates diastéréoisomères, selon la technique proposée par H. Gerlach [4] en suivant par RMN à 100 Mc la progression du dédoublement. Les pouvoirs rotatoires des énantiomères purs sont respectivement : α_D^{22} + 39°,6 (liq. 1 dm), $[\alpha]_D^{22}$ — 17°,3 (c = 10, $CHCl_3$) pour **7** et α_D^{22} + 23°,7 (liq. 1 dm), $[\alpha]_D^{22}$ — 21°,5 (c = 4, $CHCl_3$) pour **8**.

Ces carbinols préparés plus aisément par synthèse asymétrique [5] avec une pureté optique de 19,6 % pour **7** et 25 % pour **8** sont transformés en acétates **9** $[\alpha]_D^{22}$ + 33°,5 (c = 10, EtOH) et **10**, $[\alpha]_D^{22}$ + 52°,6 (c = 10,5, EtOH). L'oxydation de ces acétates est effectuée en 6 jours dans l'acide acétique par un courant d'oxygène chargé d'ozone.

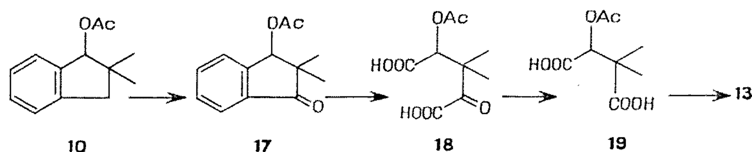
Ces conditions énergiques fournissent un mélange complexe de composés acides qui sont transformés en esters méthyliques par le diazométhane et séparés par chromatographie en phase gazeuse préparative. Nous avons pu isoler les acétates diesters **11**, $[\alpha]_D^{22}$ + 1°,63 (c = 25,2, EtOH) et **12**, $[\alpha]_D^{22}$ + 2°,06 (c = 24,4, EtOH) à partir de **9** et les acétates diesters **12**, $[\alpha]_D^{22}$ + 3°,50 (c = 25, EtOH) et **13**, $[\alpha]_D^{22}$ + 3°,23 (c = 20,3, EtOH) à partir de **10** [6].



La présence de l'acétate diester méthylique **13** dans le produit d'oxydation de **10** peut être expliquée de la manière suivante : dans un premier temps, l'oxydation de **10** conduit au céto-ester **17**.

Ce dernier subit l'ozonolyse et conduit ainsi au cétodiacide **18** lequel, instable, se transforme en diacide-acétate **19** qui donne bien finalement le triester **13** après action du diazométhane.

Si l'ozonolyse se produit avant l'oxydation benzylique, on obtient le produit **12** comportant le même nombre de méthylènes que le produit de départ. L'importance relative de ces deux réactions est difficilement contrôlable et l'on obtient toujours un mélange des deux produits possibles. L'apparition de **12** à côté de **11** lors de l'ozonolyse de l'acétate du diméthyl-2.2 tétralol-1, **9** peut s'expliquer de la même façon.



Puisque **12** est commun aux mélanges des produits de dégradation de **9** et de **10**, il est possible d'établir une corrélation de configuration entre **11**, **12**, **13** et donc aussi entre **9** et **10**. Il suffit de déterminer la

configuration absolue de **13** pour connaître celles de tous les composés précédents.

Le triester **13** a été préparé à partir de la pantolactone dont la configuration R (—) (H_2O) est connue ([6]). La fonction alcool secondaire de la pantolactone **14**, $[\alpha]_D^{22}$ — 50° ($c = 2$, H_2O), est protégée sous forme de dérivé O-pyrannylé **15**. L'action du permanganate de potassium sur **15** dans la lessive de potasse permet la saponification de la lactone et l'oxydation de la fonction alcool primaire ainsi libérée. Après estérification par le diazométhane du mélange d'acides obtenus et élimination du reste pyrannylé, on isole par CPV préparative un échantillon d'hydroxy-diester **16**, $[\alpha]_D^{22}$ — 20°,26 ($c = 9,7$, EtOH).

Cet hydroxy-ester est converti en acétate-diester **13**, $[\alpha]_D^{22}$ + 11°,3 ($c = 7,7$, EtOH) ([8]). Cette corrélation permet de lui attribuer la configuration R (+).

On peut déduire de ce résultat que les composés **7**, **8** sont R (—) dans le chloroforme et que **9**, **10**, **11**, **12**, **13** sont R (+) dans l'éthanol.

Dès nos premiers essais de synthèse asymétrique des carbinols **7** et **8**, nous avions tenté d'appliquer la méthode du dédoublement partiel ([7]) pour déterminer leur configuration absolue. Nous avions pensé en effet qu'il était possible d'extrapoler les résultats obtenus pour les carbinols C_6H_5—CHOH—R. Dans cette série, quel que soit R, le noyau aromatique constitue le groupe le plus encombrant ([10]). C'est aussi le cas, nous l'avons vérifié, pour l'indanol-1 et le tétralol-1. Mais, si l'on avait admis qu'il en est de même pour les carbinols αα-diméthylés **7** et **8**, les résultats du dédoublement partiel auraient imposé d'attribuer à ces carbinols une configuration inverse de celle que nous avons déterminée par filiation chimique. En fait, l'examen des modèles moléculaires des indanol-1 et tétralol-1 substitués ou non, montre bien que s'il est raisonnable de considérer l'encombrement de l'hydrogène ortho du phényle supérieur à celui d'un méthylène adjacent à la fonction alcool dans **5** et **6**, il faut reconnaître que l'encombrement apparent du gem-diméthyle dans **7** et **8** est supérieur à celui de l'hydrogène ortho du noyau aromatique comme l'indique le résultat du dédoublement partiel ([11]).

(*) Séance du 28 février 1972.

([1]) Ph. Briaucourt, J. P. Guetté et A. Horeau, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 2342.

([2]) D. Battail et D. Gagnaire, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 3076.

([3]) R. Weidmann et J. P. Guetté, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 2225.

([4]) H. Gerlach, *Helv. Chim. Acta*, 1968, p. 1587.

([5]) O. Cervinka et O. Belovsky, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 30, 1965, p. 2487.

([6]) H. C. Parke et H. J. Lawson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 2868.

([7]) A. Horeau, *Tetrahedron*, 1961, p. 506.

(8) La pureté chimique des composés isolés a été contrôlée par CPV analytique. Les spectres RMN et infrarouge, les analyses élémentaires des produits nouveaux sont en accord avec les structures proposées. Les conditions sévères de la dégradation n'excluent pas la possibilité d'une certaine racémisation, ce qui expliquerait l'écart observé entre le pouvoir rotatoire de **12** provenant de **7** et celui de **12** provenant de **8**. Une dégradation effectuée par le couple $RuO_2/NaIO_4$ selon (9) sur l'acétate de **8** optiquement pur nous permet d'isoler un échantillon **12**, $[\alpha]_D^{22}$ 13°,9 (*c* = 13,11, EtOH) et **13**, $[\alpha]_D^{22}$ 13°,9 (*c* = 11,2, EtOH).

(9) D. M. Piatack, G. Herbst, J. Wicha et E. Caspi, *J. Org. Chem.*, 34, 1969, p. 116.

(10) R. Weidmann et A. Horeau, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 117.

(11) La méthode du dédoublement partiel appliquée au diméthyl-3.3 pentanetriol-1.2.5, $[\alpha]_D^{22}$ + 17° (*c* = 10, EtOH) obtenu par réduction de **12**, $[\alpha]_D^{22}$ — 11°,59 (*c* = 13, EtOH) par l'aluminohydrure de lithium, permet d'attribuer la configuration R (—) dans le chloroforme aux composés **7** et **8**, si on admet que l'encombrement est du côté du gem-diméthyle pour le diméthyl-3.3 pentanetriol-1.2.5.

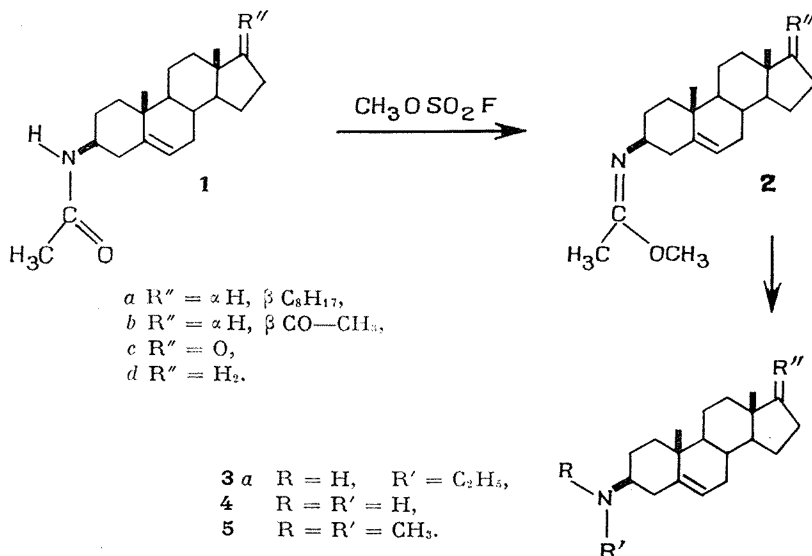
Laboratoire
de Chimie organique des Hormones,
Collège de France,
11, *place Marcelin-Berthelot,*
75-Paris, 5e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *O-méthylation d'amides secondaires par le fluorosulfonate de méthyle.* Note (*) de MM. Sylvestre Julia et Richard J. Ryan [1], présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Les acétamino-3 β Δ^5-stéroïdes sont transformés par le fluorosulfonate de méthyle en imidates **2**, à partir desquels on prépare les amines **3**, **4** et **5**.

On a récemment montré [2] que le fluorosulfate de méthyle était un agent d'alkylation pratique et efficace des amines, N, N-diméthyl amides, nitriles, éthers et carbamates. Nous avons utilisé ce réactif pour préparer les imidates de méthyle **2** à partir des quatre acétamino-3 β Δ^5-stéroïdes **1** [3], dont deux contiennent aussi une fonction cétone. Les imidates **2** ont été obtenus avec des rendements de 49 à 95 %. L'imidate **2** *a* est réduit par le borohydrure de sodium en éthylamino-3 β cholestène-5, **3** *a*. Plusieurs essais d'hydrolyse en milieu acide ou basique ont donné des mélanges d'amino-3 β cholestène-5 et d'amide **1** *a*. Finalement, les amino-3 β Δ^5-stéroïdes **4** ont été obtenus par réduction douce des imidates **2** à l'aide d'amalgame de sodium en milieu acide [4]. Les amines primaires **4** sont caractérisés par leurs chlorhydrates et leurs dérivés N, N-diméthylés **5**.

Les deux exemples **1** *b*, *c* → **4** *b*, *c* montrent qu'il est possible de transformer le groupe amide en amine sans altérer la fonction cétone. L'emploi du fluorosulfonate de méthyle et la réduction par l'amalgame de sodium peuvent donc être utiles pour le clivage des groupes amide dans des conditions douces dans les cas où les hydrolyses habituellement brutales sont exclues et où aussi des réactions secondaires peuvent se produire [5].



a R″ = α H, β C_8H_{17},
b R″ = α H, β CO—CH_3,
c R″ = O,
d R″ = H_2.

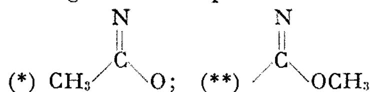
3 *a* R = H, R′ = C_2H_5,
4 R = R′ = H,
5 R = R′ = CH_3.

TABLEAU

	F (°C)	Rdt (%)	IR (KBr)	RMN (δ) (10⁻⁶) (CDCl₃) ${}^{18}CH_3$	${}^{19}CH_3$	(*)	${}^{3}C—H$	(**)	${}^{6}C—H$	Autres
2 *a*	123-124 (acétate d'éthyle)	95	1685,1265 1245,1229 1055,824	0,69	1,04	1,85	3,0	3,60	5,32	–
2 *b*	136-138 (éther de pétrole)	36 ([a])	1710 1678,1265 1236,1226 1056,821	0,66	1,05	1,85	3,04	3,59	5,33	2,12 (${}^{21}CH_3$)
2 *c*	191-200 (acétate d'éthyle)	72	1741 1676,1268 1241,1228 1054,820	0,89	1,08	1,86	3,0	3,60	5,38	–
2 *d*	127-129 (éther de pétrole)	19 ([b])	1678,1266 1244,1228 1055,822	0,73	1,06	1,85	3,0	3,60	5,30	–

([a]) L'évaporation à sec des eaux mères donne une huile (40 %) dont le spectre infrarouge est identique à celui de l'imidate cristallin, F 136-138°. Cette huile a été utilisée pour les transformations ultérieures.

([b]) Une seconde récolte (30 %) a été obtenue dans l'alcool, F 97-102°; son spectre infrarouge est identique à celui de l'imidate, F 127-129°.



Comme cette Note ne sera pas suivie d'une publication détaillée, nous donnons ci-après quelques indications expérimentales.

IMIDATES **2**, PROCÉDÉ GÉNÉRAL. — 500 mg d'amide **1** sont traités par 0,9 cm³ de fluorosulfonate de méthyle dans 80 cm³ de benzène pendant 36 h à température ordinaire. La solution visqueuse est évaporée à sec sous vide, le résidu traité par une solution aqueuse de carbonate de potassium 5 M et extrait par du chlorure de méthylène. **2** *a* et **2** *c* cristallisent directement dans l'acétate d'éthyle. Le produit brut obtenu à partir de **1** *b* et **1** *d* cristallise de l'éther de pétrole pour donner une première récolte qui est le produit de départ (24 et 46 % respectivement). Les imidates purs **2** *b* et **2** *d* sont obtenus dans les secondes récoltes de cristaux. **2** *a* donne un *picrate*, $F_{déc}$ 265°.

ÉTHYLAMINO-3 β CHOLESTÈNE-5, **3** *a*. — **2** *a* est réduit par le borohydrure de sodium ([6]) pour donner 80 % de **3** *a*, F 104-105° (CH_3OH), $[\alpha]_D$ — 32° ($CHCl_3$); infrarouge (KBr) : 3 430, 1150 et 800 cm⁻¹; RMN :

δ 0,79 ($^{18}CH_3$, *s*); 1,00 ($^{19}CH_3$, *s*); 1,21 (*t*, J = 7); 2,68 (*q*, J = 7); 5,33 (^6C-H, *m*); SM : *m*/*e* = 413 (M^+), 398, 384, 84; analyse : $C_{29}H_{51}N$, calculé %, C 84,19; H 12,43; trouvé %, C 83,88; H 12,48.

Traitement des imidates **2** par l'amalgame de sodium. — 200 mg d'imidate dans 10 cm^3 de tétrahydrofuranne refroidi à — 5-0° sont traités par 5 g d'amalgame de sodium à 5 % pulvérisé et 5 cm^3 d'acide chlorhydrique 3 N froid. Le mélange est agité pendant 3 h à — 5-0° puis alcalinisé par de l'ammoniaque. L'extraction par du chlorure de méthylène donne l'amine brute.

Le produit brut obtenu à partir de **2** *a*, cristallise de l'acétone pour donner 88 % de *N-isopropylidène amino*-3 β *cholestène*-5, F et infrarouge conformes à ceux indiqués par la bibliographie [7]. Le dérivé N-isopropylidène dans le méthanol et traité par la quantité calculée d'acide chlorhydrique, donne le *chlorhydrate d'amino*-3 β *cholestène*-5, F > 260°; infrarouge (KBr) : 3 430, 3 020 (ép), 2 570 (ép), 1970 et 1610 cm^{-1}. Les produits bruts obtenus à partir de **2** *b*, *c* et *d* ont été traités dans le méthanol avec la quantité calculée d'acide chlorhydrique et les chlorhydrates cristallisent du *n*-butanol, donnant :

— 92 % de *chlorhydrate d'amino*-3 β *pregnèn*-5 *one*-20 (**4** *b*. HCl) (*chlorhydrate d'holaphyllamine*), F et infrarouge conformes à ceux indiqués par la bibliographie [8];

— 83 % de *chlorhydrate d'amino*-3 β *androstèn*-5 *one*-17 **4** *c* (HCl); F > 340°; infrarouge (KBr) : 3 440, 3 110 (ép); 3 010 (ép); 2 600, 1960, 1595, 1580 et 1745 cm^{-1};

— 79 % de *chlorhydrate d'amino*-3 β *androstène*-5 **4** *d* (HCl); $F_{déc}$ 320°; infrarouge (KBr) : 3 420, 3 120, 3 000 (ép), 2 595, 2 560, 1960, 1600 et 1580 cm^{-1}.

La méthylation des bases libres par l'acide formique et le formol à 100° donne :

— le *diméthylamino*-3 β *cholestène*-5 **5** *a*, F conforme à celui déjà indiqué [7]; RMN : δ 0,79 ($^{18}CH_3$, *s*); 0,98 ($^{19}CH_3$, *s*); 2,35 ($(CH_3)_2N$); 5,35 (^6C-H, *m*);

— la *diméthylamino*-3 β *prégnène*-5 *one*-20 **5** *b* (*méthylholaphylline*), F 90-105° même après sublimation mais ne donne pas de dépression du point de fusion par mélange avec un échantillon authentique [9] fondant à 121°; infrarouge (KBr) : 2 770, 1701 et 1040 cm^{-1}; RMN : δ 0,64 ($^{18}CH_3$, *s*); 0,99 ($^{19}CH_3$, *s*); 2,12 ($^{21}CH_3$, *s*); 2,30 ($(CH_3)_2N$, *s*); 5,35 (^6C-H, *m*); identique au spectre d'un échantillon authentique [9]; SM : *m*/*e* = 343 (M^+), 140, 112, 84, 42;

— la *diméthylamino*-3 β *androstèn*-5 *one* 17, **5** *c*, F, infrarouge et RMN conformes aux indications de la bibliographie [10];

— le *diméthylamino*-3 β *androstène*-5 **5** *d*, F 85-87° après sublimation; infrarouge (KBr) : 2 760, 1040 cm^{-1}; RMN : δ 0,73 ($^{18}CH_3$, *s*); 0,99 ($^{19}CH_3$, *s*) 2,30 ($(CH_3)_2N$, *s*); 5,35 (^6C-H, *m*); SM : $m/e = 301$ (M^+), 84; analyse : $C_{21}H_{35}N$, calculé %, C 83,65; H 11,70; N 4,65; trouvé %, C 82,92; H 11,69; N 4,47.

(*) Séance du 6 mars 1972.

(1) R. J. RYAN, *Thèse de Doctorat* (extrait).

(2) M. G. AHMED, R. W. ALDER, G. H. JAMES, M. L. SINNOTT et M. C. WHITING, *Chem. Comm.*, 1968, p. 1533; M. G. AHMED et R. W. ALDER, *Ibid.*, 1969, p. 1389.

(3) Qui sont maintenant très accessibles par réaction selon Ritter de l'acétonitrile avec les carbocations *i*-stéroïdes : R. J. RYAN, G. BOURGERY et S. JULIA, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972 (sous presse).

(4) P. DE RUGGIERI, C. GANDOLFI et D. CHIARAMONTI, *Gazz. Chim. Ital.*, 91, 1961, p. 665.

(5) Par exemple : le traitement par le lithium et l'éthylamine de **1** *b* (Q. Khuong-Huu, communication privée) et de **1** *e* (R. J. RYAN, résultat non publié) donne les amino-alcools correspondants.

(6) R. F. BORCH, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 61.

(7) R. D. HAWORTH, L. H. C. LUNTS et J. MC KENNA, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 986.

(8) M. M. JANOT, A. CAVÉ et R. GOUTAREL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 896; R. GOUTAREL, A. CAVÉ, L. TAN et M. LEBŒUF, *Ibid.*, 1962, p. 646.

(9) Qui nous a été donné par le Docteur R. Goutarel.

(10) F. FRAPPIER, M. PAIS et F. X. JARREAU, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 610.

Équipe de Recherche du C. N. R. S.,
Laboratoire
de Synthèse de Produits naturels
de l'E. N. S. C. P.,
11, rue Pierre-et-Marie-Curie,
75-Paris, 5e

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de solutions acétiques de tétrachlorure d'étain anhydre par l'intermédiaire de la fonction d'acidité* H_0 *de Hammett.* Note (*) de MM. **Jacques Guenzet**, **Marcel Camps** et **Alain Toumi**, présentée par M. Henri Normant.

Les valeurs des fonctions d'acidité de Hammett des solutions acétiques de tétrachlorure d'étain anhydre ont été mesurées au moyen de quatre indicateurs colorés : la nitro-2 aniline, la chloro-4 nitro-2 aniline, la chloro-2 nitro-4 aniline et la dichloro-2.4 nitro-6 aniline. Nous constatons que l'activité protonique du milieu croît fortement avec la concentration analytique en $SnCl_4$. Ce résultat est compatible avec l'existence d'un complexe $SnCl_4$, $(CH_3COOH)_2$.

L'étude de la catalyse par les acides de Lewis de la réaction d'estérification des oléfines nous a amenés à examiner le comportement des acides de Lewis suivants : $SnCl_4$, $TiCl_4$, $FeCl_3$, $ZnCl_2$ et $AlCl_3$ mis en solution dans les acides : formique, acétique et propionique. Des études cinétiques que nous avons effectuées, il apparaît que la constante expérimentale de vitesse de la réaction, croît fortement avec la concentration analytique en acide de Lewis.

$SnCl_4$ a l'activité catalytique la plus grande. L'augmentation ainsi constatée peut être due, soit à la complexation de l'oléfine par l'acide de Lewis, soit au fait que celui-ci complexe l'acide carboxylique.

Des travaux antérieurs dans le domaine de la catalyse par les acides protoniques forts, nous ont montré que la constante expérimentale de vitesse de la réaction est proportionnelle à l'activité protonique du milieu réactionnel (1). L'hypothèse selon laquelle l'augmentation de vitesse de la réaction catalysée par les acides de Lewis serait due à une augmentation importante de l'activité protonique du milieu devait être examinée.

Werner (2) a souligné que les substances très faiblement acides, telles que H_2O ou NH_3, complexées par des cations métalliques, conduisent à un acide nettement plus fort. Raoult (3) a déduit des mesures cryoscopiques que $SnCl_4$ n'était pas dissocié dans CH_3CO_2H. Davidson (4) a isolé un composé pour lequel l'analyse élémentaire conduit à la formule $(CH_3COOH)_4SnCl_4$. Zachrisson et Lindqvist (5) ont montré par une étude infrarouge des solutions de $SnCl_4$ dans l'acide acétique, que l'étain est fixé sur l'atome d'oxygène du carbonyle. Gold, Satchell et coll. (6) proposent l'existence d'un complexe qu'ils écrivent $H_2SnCl_4(OAc)_2$. Ram Chand Paul et coll. (7) ont montré par des mesures de conductivité de $SnCl_4$ dans CH_3COOH, que la solution est beaucoup plus conductrice que chacun de ces corps. De leurs mesures de conductivité, ces auteurs concluent à l'existence du complexe $SnCl_4(CH_3COOH)_2$ qu'ils considèrent comme un diacide.

Pour notre part, nous avons utilisé la fonction d'acidité de Hammett H_0 pour mesurer l'acidité dans ce milieu.

Hammett et Deyrup [8] ont défini la fonction d'acidité H_0 :

$$H_0 = -\log_{10} a_{H^+} \frac{\gamma_B}{\gamma_{BH^+}} = p\,K_{BH^+} + \log_{10} \frac{(B)}{(BH^+)},$$

γ_B et γ_{BH^+} sont respectivement les coefficients d'activité de B et BH^+. B est un indicateur coloré introduit dans le milieu protonique où il est en équilibre avec son acide conjugué BH^+. Sa constante thermodynamique d'équilibre est K_{BH^+}.

La méthode de chevauchement nous a permis de déterminer dans les mélanges CH_3CO_2H-$SnCl_4$, les pK_{BH^+} de divers indicateurs : la nitro-2 aniline ($pK_{BH^+} = 0{,}30$), la chloro-4 nitro-2 aniline ($pK_{BH^+} = -1{,}03$), la chloro-2 nitro-4 aniline ($pK_{BH^+} = -1{,}12$) et la dichloro-2.4 nitro-6 aniline ($pK_{BH^+} = -3{,}99$). La référence choisie pour la détermination du pK_{BH^+} des indicateurs est la chloro-4 nitro-2 aniline : $pK_{BH^+} = -0{,}97$ dans H_2SO_4-H_2O [8], $-1{,}03$ dans $HClO_4$-H_2O [8], $-1{,}03$ dans H_2SO_4-CH_3COOH [9].

TABLEAU

H_0 *pour les mélanges* CH_3COOH-$SnCl_4$ *en fonction de* ($SnCl_4$)

Nitro-2 aniline		Chloro-4 nitro-2 aniline		Chloro-2 nitro-4 aniline		Dichloro-2.4 nitro-6 aniline	
$SnCl_4$ (Ml^{-1})	H_0	$SnCl_4$ (Ml^{-1})	H_0	$SnCl_4$ (Ml^{-1})	H_0	$SnCl_4$ (Ml^{-1})	H_0
0,0011	1,06	0,0155	—0,57	0,0131	—0,62	0,690	—3,07
0,0017	0,76	0,0319	—1,16	0,0265	—1,22	1,385	—3,89
0,0037	0,26	0,0621	—1,75	0,0427	—1,72	2,080	—4,48
0,0053	0,12	0,1243	—2,10	0,0570	—1,73	2,590	—4,96
0,0086	—0,27	0,1865	—2,50	0,0646	—1,92	–	–
0,0161	—0,77	0,3107	—3,00	0,1030	—2,18	–	–
–	–	0,4661	—3,18	0,1670	—2,47	–	–

Nous avons ensuite déterminé H_0 en fonction de la concentration analytique en tétrachlorure d'étain ($SnCl_4$), en mesurant le rapport $I = (B)/(BH^+)$ par voie spectroscopique (*cf.* tableau).

Nous avons fait varier λ de 340 à 500 mμ. La mesure de log I a été effectuée à λ_{max}.

La figure 1 montre que la variation de H_0 en fonction de ($SnCl_4$) est conforme à l'hypothèse d'Hammett : γ_B/γ_{BH^+} ne dépend pas de la base choisie mais uniquement du solvant.

La figure 2 fait apparaître la relation suivante :

$$H_0 = -1,60 \log_{10} (SnCl_4) + C, \qquad 0,0011 \leqq (SnCl_4) \leqq 2,590.$$

Les résultats ainsi obtenus nous permettent d'affirmer que l'acidité du milieu s'accroît rapidement en fonction de ($SnCl_4$). En effet, le rapport

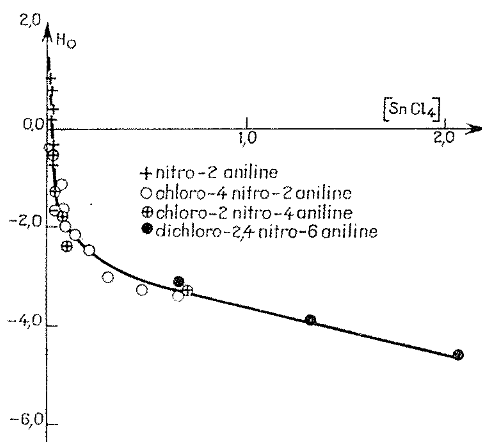


Fig. 1

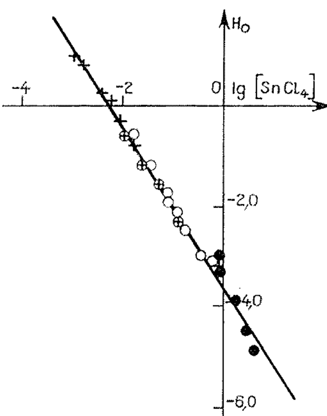


Fig. 2

des activités protoniques $a_{H^+,1}$ et $a_{H^+,2}$ pour $(SnCl_4)_1 = 0,0011 \text{ Ml}^{-1}$ et $(SnCl_4)_2 = 2,590 \text{ Ml}^{-1}$ vaut 10^6,

$$-\log \frac{\gamma_B}{\gamma_{BH^+}} a_{H^+,1} = \log \frac{\gamma_B}{\gamma_{BH^+}} a_{H^+,2} = (H_0)_2 - (H_0)_1,$$

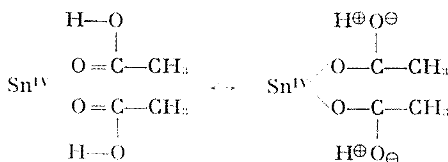
d'où

$$\frac{a_{H^+,2}}{a_{H^+,1}} = 10^6.$$

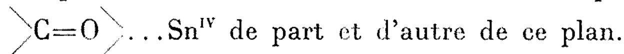
Cet accroissement considérable peut s'expliquer par complexation de $SnCl_4$. Le rôle amphotère joué par CH_3-CO_2H se traduit par :

— complexation de Sn^{IV} par l'extrémité nucléophile du groupement $>C=O$, ce qui a pour conséquence de renforcer l'acidité de CH_3-CO_2H ;

— complexation de Cl par liaison hydrogène. Compte tenu des résultats obtenus par divers auteurs montrant l'existence du complexe $SnCl_4$, $(CH_3CO_2H)_2$, il s'avère que l'effet prépondérant est la complexation de Sn^{IV}, ce qui peut se traduire par



Il est à noter que les effets de sels spécifiques ([10]) sont expliqués de manière similaire. Le complexe formé est un complexe hexacoordonné, les quatre chlores étant situés dans un même plan, avec les deux liaisons :



. . . Sn^{IV} de part et d'autre de ce plan.

(*) Séance du 28 février 1972.

([1]) R. Corriu et J. Guenzet, *Tetrahedron*, 26, 1970, p. 671; J. Guenzet, *Thèse*, Poitiers, juin 1969; R. Corriu, J. Guenzet, M. Camps et C. Reye, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 3679.

([2]) A. Werner, *New Ideas on Inorganic Chemistry*, Longmans Green, New-York, 1911, p. 201.

([3]) M. Raoult, *Ann. Chim.* (*Phys.*), 2, 1884, p. 66.

([4]) A. Davidson, *J. Phys. Chem.*, 34, 1927, p. 1215.

([5]) M. Zachrisson et J. Lindqvist, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 17, 1961, p. 69.

([6]) J. Satchell, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 3910; P. Bethell, D. Gold et J. Satchell, *Ibid.*, 1958, p. 1918.

([7]) Ram Chand Paul, *Indian J. Chem.*, 3, 1965, p. 207.

([8]) L. P. Hammett et A. J. Deyrup, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 2712.

([9]) M. A. Paul et L. P. Hammett, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 1936, p. 2182.

([10]) A. J. Parker, *Quart. Rev.*, 16, 1962, p. 172; C. A. Krauss, J. *Chem. Educ.*, 35, 1958, p. 324; B. Tchoubar et O. Sackur, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1020; A. Skrobek et B. Tchoubar, *Ibid.*, 263, série C, 1966, p. 80.

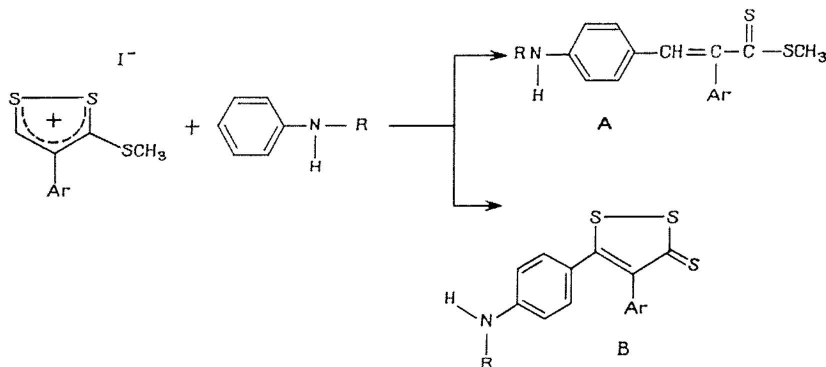
Laboratoire
de Chimie organique physique,
Faculté des Sciences,
Université d'Oran ès Senia,
République Algérienne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action d'amines aromatiques N-alkylées sur des sels d'aryl-4 méthylthio-3 dithiole-1.2 ylium.* Note (*) de MM. **Gérard Le Coustumer** et **Yves Mollier**, présentée par M. Henri Normant.

L'action des amines secondaires aromatiques N-alkylées sur les iodures d'aryl-4 méthylthio-3 dithiole-1.2 ylium permet d'obtenir un ou deux produits suivant les conditions opératoires : un aryl-2 (*p*-N-alkylaminophényl)-3 propène dithioate de méthyle et une aryl-4 (*p*-N-alkylaminophényl)-5 dithiole-1.2 thione-3.

La poursuite de l'étude de l'action des amines sur les sels de méthylthio-3 dithiole-1.2 ylium diversement substitués nous a conduits à étudier la réactivité des iodures d'aryl-4 méthylthio-3 dithiole-1.2 ylium vis-à-vis des amines aromatiques N-alkylées.

Cette condensation donne naissance à un ou deux composés suivant les conditions opératoires. Lorsque le mélange réactionnel est porté à l'ébullition quelques instants, on isole uniquement le composé A. Si l'ébullition est maintenue pendant 5 à 8 h, on obtient le composé B seul. Des temps de chauffage intermédiaires conduisent à l'obtention simultanée de A et B.



Il n'est pas nécessaire, comme dans le cas de l'action des sels d'aryl-5 méthylthio-2 dithiole-1.3 ylium sur les amines aromatiques [(1), (2)], d'utiliser des solvants polaires pour réaliser la condensation. La polarité du milieu ne semble pas avoir d'influence sur la nature des produits obtenus et sur les rendements (éthanol, acide acétique, benzène).

Aryl-2 (*p*-N-alkylaminophényl)-3 propènedithioates de méthyle (A). — La structure de ces produits est suggérée par les analyses élémentaires et les données spectrales. Les spectres d'absorption infrarouge et de RMN révèlent la présence d'un NH. D'autre part, la RMN traduit

l'existence d'un phényle substitué en para sous la forme d'un quadruplet de type AB. Ainsi le (*p*-N-éthylaminophényl)-3 phényl-2 propènedithioate de méthyle présente le spectre de RMN suivant pris dans $CDCl_3$.

$1,18.10^{-6}$	Triplet (J = 7)	3 H du méthyle de N—CH_2CH_3
$2,64.10^{-6}$	Singulet	3 H de SCH_3
$3,12.10^{-6}$	Quadruplet (J = 7)	2 H du méthylène de NCH_2CH_3
$3,60.10^{-6}$	Singulet élargi	1 proton lié à l'azote
6,25 et $6,40.10^{-6}$ ..... 6,80 et $6,95.10^{-6}$	Quadruplet de type AB (J = 9)	4 protons du phényle en position 3
7,20 à $7,55.10^{-6}$	Multiplet	5 protons du phényle en position 2
$8,12.10^{-6}$	Singulet	1 proton du groupement méthine en position 3

Composés (A) obtenus :

	Rdt (%)	F (°C)
Ar = C_6H_5, R = CH_3	63	125
Ar = C_6H_5, R = CH_3CH_2	58	104
Ar = *p*-$CH_3C_6H_4$, R = CH_3	75	Huile

L'hypothèse de l'attaque du carbone 5 du cycle dithiolique par la position para du cycle phényle de l'amine aromatique N-alkylée est aussi appuyée par le fait que les amines aromatiques substituées en para sur le cycle phényle (la N-éthyl *p*-toluidine et la N, N-diméthyl *p*-toluidine par exemple) ne se condensent pas sur les ions aryl-4 méthylthio-3 dithiole-1.2 ylium.

Elles agissent comme agents basiques en détruisant l'ion dithiolylium et conduisent à la fois à l'aryl-4 dithiole-1.2 thione-3 et à l'aryl-4 méthylthio-5 dithiole-1.2 thione-3. Ce dernier composé résulte probablement de l'action du soufre libéré au cours de la réaction sur l'ion aryl-4 méthylthio-3 dithiole-1.2 ylium.

On notera que L. Soder et R. Wizinger [3], E. Klingsberg et A. M. Schreiber [4] et E. Campaigne et R. D. Hamilton [2] ont également mis en évidence la réactivité de la position para du cycle phényle d'amines secondaires ou tertiaires aromatiques vis-à-vis des cycles dithiole-1.2 et dithiole-1.3.

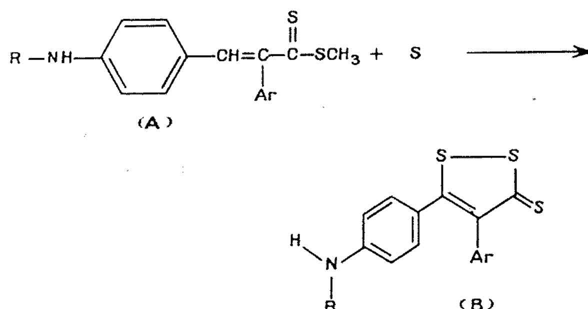
Aryl-4 (*p*-N-alcoylaminophényl)-5 dithiole-1.2 thiones-3 (B). — Ces composés sont isolés au cours de la réaction entre les iodures d'aryl-4 méthylthio-3 dithiole-1.2 ylium et les amines aromatiques N-alkylées si le temps de chauffage à l'ébullition est supérieur à quelques minutes. Après 5 à 8 h de chauffage, on isole uniquement le composé B.

Composés (B) obtenus :

		Rdt (%)	F (°C)
Ar = C_6H_5,	R = CH_3	16	161
Ar = C_6H_5,	R = CH_3CH_2............	20	189
Ar = p-$CH_3C_6H_4$,	R = CH_3................	30	184-187 (déc.)

Ce phénomène suggère que le composé A donne naissance au composé B. Nous avons pu en effet passer de A à B par action du soufre dans divers solvants (butanol, acide acétique, benzène).

Les rendements sont de l'ordre de 35 % quel que soit le solvant utilisé. La polarité de celui-ci ne semble pas avoir d'influence. Néanmoins cette réaction ne s'effectue pas dans un solvant à plus faible point d'ébullition tel que le sulfure de carbone.



La présence d'un groupement thiocarbonyle est confirmée par l'action de l'oxyde de benzonitrile qui a permis d'isoler les dithiolones correspondantes.

Nous avons également obtenu des dérivés résultant de l'addition de l'iodure de méthyle. La présence d'un groupement méthylthio est révélée par l'examen des spectres de RMN. Les composés obtenus sont violet foncé et se décomposent lors des essais de cristallisation.

(*) Séance du 28 février 1972.

(1) E. Campaigne et R. D. Hamilton, *Quarterly reports on Sulfur Chemistry*, 5, 1970, p. 275.

(2) E. Campaigne et R. D. Hamilton, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 2877.

(3) L. Soder et R. Wizinger, *Helv. Chim. Acta*, 42, 1959, p. 1779.

(4) E. Klingsberg et A. M. Schreiber, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 2941.

Laboratoire
des Composés thio-organiques,
Département de Chimie,
Université de Caen,
esplanade de la Paix,
14-Caen, Calvados.

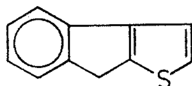
CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de quelques métaux carbonyles sur des composés de structure fluorénique et indénothiophénique.* Note (*) de MM. **Gérard Brule** et **Jean-Yves Le Bihan**, présentée par M. Henri Normant.

La condensation de Cr $(CO)_6$ sur des dérivés fluoréniques ou indénothiophéniques s'effectue sur un seul des cycles aromatiques. La formation de complexe s'accompagne de dérivés de duplication moléculaire. L'action de Mo $(CO)_6$ ou W $(CO)_6$ sur les mêmes composés conduit exclusivement à leur duplication.

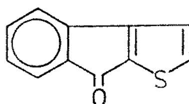
Les résultats de l'action des métaux hexacarbonyles M $(CO)_6$ (M = Cr, Mo ou W) sur la fluorénone en solution dans un mélange heptane-éther dibutylique dépendent de la nature du métal. Le chrome hexacarbonyle donne principalement la fluorénone chrome tricarbonyle, alors que Mo $(CO)_6$ ou W $(CO)_6$ conduisent à des produits de duplication moléculaire. Nous avons cherché à généraliser ces résultats en étudiant l'action de ces métaux carbonyles sur des molécules de structure fluorénique ou indénothiophénique.

La condensation de Cr $(CO)_6$ sur le fluorène [1] et la fluorénone se fait sur un seul des cycles benzéniques. Pour les dérivés substitués, la complexation est orientée sur l'un ou l'autre cycle selon la nature des substituants. Ainsi l'amino-2 fluorène se complexe sur le cycle substitué et conduit à l'amino-2 fluorène chrome tricarbonyle ($C_{16}H_{11}CrNO_3$) **1**, F 155°C (Rdt 30 %), alors que pour le bromo-4 fluorène, le groupement Cr $(CO)_3$ se greffe sur le cycle libre et l'on obtient le bromo-7 fluorène chrome tricarbonyle ($C_{16}H_9CrO_3Br$) **2**, F 178°C (Rdt 20 %). La réaction entre Cr $(CO)_6$ et la fluorénone est plus difficile et donne, avec un rendement de 12 %, la fluorénone chrome tricarbonyle ($C_{16}H_8CrO_4$) **3**, F 147°C. Enfin, l'amino-2 fluorénone conduit aux deux isomères prévisibles : l'amino-2 fluorénone chrome tricarbonyle ($C_{16}H_9O_4NCr$) **4**, F 230°C (Rdt 5 %) et l'amino-7 fluorénone chrome tricarbonyle ($C_{16}H_9O_4NCr$) **5**, F 175-177°C (Rdt 2 %).

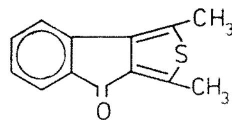
L'indéno (2,1-*b*) thiophène **6** et les indénothiophénones **7** et **8** [[2], [3]] présentent l'intérêt de posséder deux sites de complexation de nature différente. Cependant si l'on soumet ces molécules à l'action de Cr $(CO)_6$ on observe dans tous les cas la complexation du noyau benzénique.



6



7



8

Ainsi les composés **6**, **7** et **8**, chauffés pendant des temps variables (10 à 48 h) dans le mélange heptane-éther dibutylique avec $Cr(CO)_6$, donnent respectivement : l'indéno (2,1-*b*) thiophène chrome tricarbonyle ($C_{14}H_8O_3SCr$) **9**, F 168°C (Rdt 83 %), l'indéno (2,1 *b*) thiophénone-8 chrome tricarbonyle ($C_{14}H_6O_4SCr$) **10**, F 170°C (Rdt 15 %) et la diméthyl-1,3 indéno (1,2-*c*) thiophénone-4 chrome tricarbonyle ($C_{16}H_{10}O_4SCr$) **11**, F 169°C (Rdt 82 %).

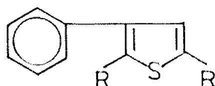
La structure de ces produits est facilement établie par RMN. On observe dans tous les cas un blindage de l'ordre de 2.10^{-6} des protons benzéniques (¹). Les caractéristiques des spectres de RMN de **9**, **10** et **11** sont rassemblées dans le tableau.

TABLEAU

Signaux (*)...	Protons benzéniques		Protons thiophéniques		Autres protons	
Composés	X/Ir	δ	X/Ir	δ	X/Ir	δ
15.........	m/5	Entre 5,18 et 5,73	m/3	Entre 7,17 et 7,48	–	–
16.........	m/5	Entre 5,26 et 5,56	s/1	6,68	s/3 s/3	Méthyle 2,40 2,46
17.........	m/5	Entre 5,20 et 5,65	s/1	7,72	s/3 s/3	Méthyle 3,75 3,93
9.........	m/2 m/2	Entre 5,13 et 5,43 Entre 5,73 et 6,03	q/2	Centré à 7,22 (J : 5 Hz)	s/2	Méthylène 3,93
10.........	m/4	Entre 5,25 et 6,35	q/2	Centré à 7,39 (J : 5 Hz)	–	–
11.........	m/4	Entre 5,05 et 6,25	–	–	s/3 s/3	Méthyle 2,32 2,47

(*) Spectres enregistrés dans $CDCl_3$ (« Jéol » 100 MHz).

Dans ce tableau figurent également les données RMN de quelques dérivés chrome tricarbonyles, du phényl-3 thiophène. Ces résultats confirment que pour une molécule possédant à la fois un cycle benzénique et un cycle thiophénique, la complexation est orientée sur le noyau benzénique



R = H **12**; R = CH_3 **13**; R = CO_2CH_3 **14**

Ainsi, par action du chrome hexacarbonyle sur **12**, **13** et **14** nous isolons respectivement : le thiényl-3 benzène chrome tricarbonyle ($C_{13}H_8O_3SCr$) **15**, F 118°C (Rdt 80 %), le (diméthyl-2,5 thiényl)-3 benzène chrome tricarbonyle ($C_{15}H_{12}O_3SCr$) **16**, F 80°C (Rdt 65 %) et le (diméthoxycarbonyle-2,5 thiényl)-3 benzène chrome tricarbonyle ($C_{17}H_{12}O_7SCr$) **17**, F 179°C (Rdt 76 %).

Lors de la condensation de Cr $(CO)_6$ sur la fluorénone, nous isolons en plus du dérivé complexé attendu, de faibles quantités de 9,9′-bifluorényl-idène **18** et de 9,9′-bifluorényle **19**. Un résultat analogue a été signalé par Atkinson et ses collaborateurs ([5]), ils obtiennent, avec de faibles rendements, un mélange de **18** et **19** en chauffant, en tube scellé de la fluorénone et du Cr $(CO)_6$.

Pour étudier cette réaction de duplication, il est nécessaire de limiter la formation de complexes. La substitution de Cr $(CO)_6$ par W $(CO)_6$ ou Mo $(CO)_6$ permet d'isoler uniquement un mélange de **18** et **19** dont les proportions varient suivant la nature du métal carbonyle.

	18	**19**
W $(CO)_6$	70 %	30 %
Mo $(CO)_6$	60	40

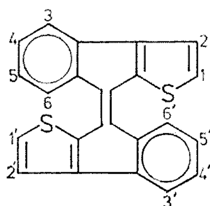
Le caractère réducteur des solutions organiques de métaux carbonyles mis en évidence par Brown ([6]), permettait d'envisager comme premier stade de ces réactions, la réduction de la fluorénone en fluorénol. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons soumis le fluorénol et le méthyl-9 fluorénol à l'action de W $(CO)_6$, nous isolons respectivement **19** (Rdt 80 %) et le diméthyl-9,9′ bifluorényle-9,9′ ([7]) **20** (Rdt 79 %).

Au cours de ces deux réactions, nous n'avons jamais observé la production de **18**. Enfin, nous avons montré que **18**, mis en présence des mêmes réactifs, est réduit en **19**. La présence de traces d'eau favorise cette dernière réaction. Le mécanisme de formation de **18** ne peut s'expliquer à partir de ces résultats, il est actuellement à l'étude.

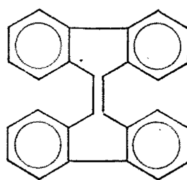
Nous avons étendu cette réaction à des molécules dissymétriques dans le but d'obtenir des couples d'isomères de structure. Nos résultats expérimentaux relatifs aux indénothiophénones **7** et **8** indiquent la formation exclusive de produit éthylénique, dont nous isolons une seule des deux formes isomères prévisibles. Ainsi par action de W $(CO)_6$ sur **7** et **8** nous obtenons respectivement le Δ-8,8′ Bi-indéno (2,1-*b*) thiophène *trans* ($C_{22}H_{12}S_2$) **21**, F 179°C (Rdt 75 %) et le Δ-4,4′ Bi-diméthyl-1,3 indéno (1,2-*c*) thiophène *trans* ($C_{26}H_{20}S_2$), **22**, F 224°C (Rdt 10 %).

La structure de **21** a été établie, sans ambiguïté, en comparant son spectre de RMN à celui du dérivé **18** ([8]). La différence de morphologie

des signaux relatifs aux protons benzéniques dans les deux spectres permet d'attribuer au dérivé **21** la structure *trans*.



21



18

X/Ir	$\delta \times 10^{-6}$ entre	X/Ir	$\delta \times 10^{-6}$ entre
m/2.............	8,46-8,66	m/4.............	8,33-8,48
m/10............	7,06-7,46	m/4.............	7,61-7,78
		m/8.............	7,15-7,45

Le multiplet d'intensité 2 relevé sur le spectre de **21** correspond aux protons H_6 et $H_{6'}$. Le déblindage observé pour ces protons est sans doute dû à l'interaction proton-hétéroatome, ce qui implique une structure proche de la planéité pour **21** (9). Le faible rendement obtenu dans la préparation de **22** ne nous a pas permis de l'étudier en RMN. Cependant, par analogie avec les résultats précédents, nous pouvons lui attribuer la structure *trans*, cette forme étant d'ailleurs favorisée par les contraintes stériques dues aux groupements méthyle. Notons que, par action de $W(CO)_6$ sur l'acide indéno (2,1-*b*) thiophénone-8 carboxylique-2 (2), nous isolons après 48 h de réaction le dérivé **18** (Rdt 15 %).

(*) Séance du 6 mars 1972.

(1) E. O. FISCHER et N. KRIEBITZSCH, *Z. Naturf.*, 15 *b*, 1960, p. 465.
(2) D. W. H. MAC DOWELL et T. B. PATRICK, *J. Org. Chem.*, 32, 1969, p. 2441.
(3) R. DABARD et J. Y. LE BIHAN, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 311.
(4) W. MAC FARLANE et S. O. GRIM, *J. Organometal. Chem.*, 5, 1966, p. 147.
(5) E. R. ATKINSON, P. L. LEVINS et T. DICKERMANS, *Chem. Ind.*, 1964, p. 934.
(6) D. A. BROWN, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 10, 1959, p. 39.
(7) O. EXNER, *Chem. Listy*, 47, 1953, p. 869; *Collection Czechoslov. Chem. Comm.*, 19, 1954, p. 1191.
(8) M. RABINOVITZ, I. AGRANAT et E. D. BERGMANN, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 1265.
(9) I. AGRANAT, M. RABINOVITZ et M. WEISSMAN, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 273.

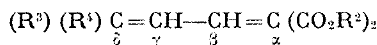
Laboratoire de Chimie organique E,
Université de Rennes,
avenue du Général-Leclerc,
35-Rennes-Beaulieu,
Ile-et-Vilaine.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cycloaddition des diazométhane et diazoéthane aux esters cinnamylidènes maloniques. Thermolyse des pyrazolines obtenues.* Note (*) de MM. **Jacques Martelli** et **Robert Carrié**, présentée par M. Henri Normant.

L'addition des diazoalcanes étudiés aux esters cinnamylidènes maloniques s'effectue sur la double liaison $\alpha\beta$ et selon une seule orientation. La thermolyse ou la photolyse des pyrazolines ainsi obtenues conduit préférentiellement aux oléfines résultant de la migration sur le carbone 5 du groupement insaturé substituant le carbone 4 de l'hétérocycle.

La cycloaddition du diazométhane aux oléfines activées **1** et la thermolyse des pyrazolines-1 ainsi obtenues ont fait l'objet de travaux au laboratoire [(1), (2)].





1 **2**

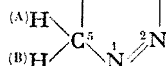
Les composés **2** sont étudiés comparativement aux oléfines **1** dans le but de dégager les influences électroniques et structurales introduites par une deuxième liaison éthylénique conjuguée.

I. Les diènes **2** sont préparés à partir de l'aldéhyde correspondant selon une méthode décrite par Allen et Spangler (3) : **2** *a*, $R^2 = CH_3$, $R^3 = C_6H_5$, $R^4 = H$, F 69° [(4), (5)]; **2** *b*, $R^2 = C_2H_5$, $R^3 = C_6H_5$, $R^4 = H$, $É_3$ 160° [(4), (5)]; **2** *c*, $R^2 = CH_3$, $R^3 = p\text{-}NO_2C_6H_4$, $R^4 = H$, F 145°; **2** *d*, $R^2 = CH_3$, $R^3 = R^4 = C_6H_5$, F 78°.

Lorsque $R^4 = H$ la double liaison $\gamma\delta$ a la configuration E. En effet, la RMN (C_6D_6) montre que $J_{\gamma\delta} = 13$ à 13,5 Hz et après addition de CH_2N_2 sur la double liaison $\alpha\beta$ on observe pour l'hétérocycle formé $J_{\gamma\delta} = 15{,}5$ à 16,2 Hz ($CDCl_3$).

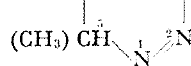
II. L'addition d'une quantité stœchiométrique de diazométhane aux diènes **2**, effectuée en solution éthérée, est quantitative après 20 h de réaction à 4° et conduit aux pyrazolines-1 de formule **3**. La RMN ($CDCl_3$) montre que la cycloaddition s'est effectuée sur la liaison $\alpha\beta$, et le couplage des protons en 4 et 5 permet de préciser le sens d'addition.





3





4

Les caractéristiques essentielles des composés ($\delta.10^6$ et J en Hz) figurent au tableau suivant :

TABLEAU

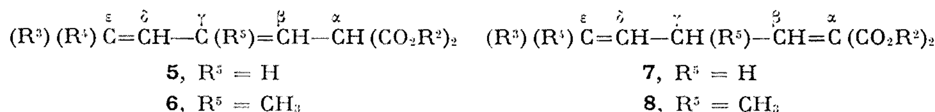
	F (°C)	δ_{H_A}	δ_{H_B}	δ_{H_γ}	δ_{H_δ}	J_{AB}	J_{AX}	J_{BX}	$J_{X\gamma}$
3 *a*.....	Huile	4,89	4,55	5,74	6,55	18,0	8,4	6,4	9,0
3 *b*.....	»	4,87	4,53	5,76	6,57	18,0	8,6	6,4	9,0
3 *c*.....	118-120	5,05	4,65	6,02	6,66	17,9	8,7	6,9	9,0
3 *d*.....	99-100	4,75	4,58	5,59	–	18,1	8,5	5,1	11,5

J_{AX} et J_{BX} déterminés dans l'approximation ABX sur la partie AB du spectre; δ_{H_X} (multiplet) entre 3,20 et 3,70; $J_{\gamma\delta}$ donné précédemment (R^4 = H).

Dans les conditions décrites pour CH_2N_2, CH_3CHN_2 s'additionne au composé **2** *a* et conduit aux deux épimères correspondant à **4**.

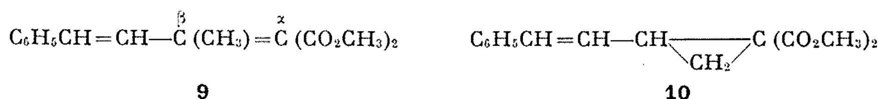
RMN ($CDCl_3$), $\delta.10^6$ (J en Hz); 1er *épimère* (80 %) : 4,57 (H_5, J_{45} = 8,5); 3,05 (H_4, $J_{4\gamma}$ = 7,5); 5,85 (H_γ); 6,58 (H_δ, $J_{\gamma\delta}$ = 16,0); 1,61 (CH_3 en 5, J = 6,5); 3,69 et 3,90 (CH_3 esters); 2e *épimère* (20 %) : 4,78 (H_5, J = 8,0); 5,58 (H_γ); 6,52 (H_δ, $J_{\gamma\delta}$ = 16,0); 1,58 (CH_3 en 5, J = 6,2); 3,69 et 3,80 (CH_3 esters). Les signaux de H_4 sont masqués par ceux des groupements ester.

III. Les thermolyses des pyrazolines **3** *a*, **3** *d* ou **4** conduisent préférentiellement aux oléfines **5** ou **6**.



Il est vraisemblable que **5** résulte de l'isomérisation dans les conditions de la thermolyse du composé **7** primitivement formé. La photolyse de la pyrazoline **4** à la température ambiante donne **8** qui s'isomérise facilement et conduit à **6**. Les oléfines **7** et **8** résultent de la migraton sur le carbone 5 du groupement insaturé substituant le carbone 4 des pyrazolines **3** et **4**.

COMPOSÉ **3** *a*. — La thermolyse effectuée dans le xylène bouillant (12 h) conduit préférentiellement à l'oléfine **5** *a* (% relatif supérieur à 70). On caractérise en outre la formation d'une petite quantité du composé **9**.



Dans le méthanol à ébullition (3 h) ou sans solvant à la température ambiante, on obtient uniquement le composé **5** *a*, ce dernier n'additionne pas CH_2N_2. La formation du cyclopropane **10** n'est pas observée.

RMN ($CDCl_3$), $\delta.10^6$ (J en Hz); **5** *a* (huile) : 4,14 (H_α, $J_{\alpha\beta} = 9,0$); 5,99 (H_β, $J_{\beta\gamma} = 15,5$); entre 6,21 et 6,94 (H_γ, H_δ, H_ε, massif); 3,73 (CH_3 esters, singulet); **9** caractérisé par le CH_3 en β (2,21).

Composé **3** *d*. — La thermolyse (ébullition du xylène 5 h ou du méthanol 2 h) conduit à **5** *d*, F 67°.

RMN ($CDCl_3$), $\delta.10^6$ (J en Hz) : 4,02 (H_α, $J_{\alpha\beta} = 8,5$); 6,02 (H_β; $J_{\beta\gamma} = 15,0$); 6,27 (H_γ); 6,72 (H_δ, $J_{\gamma\delta} = 10,2$).

Une petite quantité de la pyrazoline-2 résultant de l'isomérisation de **3** *d* se forme lors de la thermolyse dans le méthanol.

Composé 4. — La décomposition à la température ambiante sans solvant conduit exclusivement au composé **6** ($R^2 = CH_3$, $R^3 = C_6H_5$, $R^4 = H$). Lors de la photolyse dans le méthanol anhydre (filtre de « pyrex ») réalisée à 0°, on obtient uniquement **8**. Ce dernier dissous dans l'éther, donne **6** en présence d'une quantité catalytique de triéthylamine. CH_2N_2 s'additionne au composé **8** mais ne réagit pas avec **6**.

RMN ($CDCl_3$), $\delta.10^6$ (J en Hz) **6** : 4,44 (H_α, $J_{\alpha\beta} = 9,5$); 5,93 (H_β); 6,84 et 6,57 (H_ε ou H_δ, $J_{\delta\varepsilon} = 16,3$); 1,91 ($CH_3$ en γ, singulet); 3,71 (CH_3 esters, singulet); **8** : 6,91 (H_β, $J_{\beta\gamma} = 10,5$); 3,56 (H_γ, $J_{\gamma\delta} = 6,0$); 6,06 et 6,61 (H_δ et H_ε, $J_{\delta\varepsilon} = 16,0$); 1,23 ($CH_3$ en γ, doublet, J = 6,5); 3,72 et 3,77 (CH_3 esters.)

Conclusion. — La thermolyse des dialcoxy-3.3 pyrazolines-1 monosubstituées en 4 par des groupement alcoyle [2], aryle [6] ou alcynyle [7] conduit à des mélanges de composés et l'on observe en général la formation de quantité importante de diesters α-éthyléniques β-méthylés ou de cyclopropanes. Par contre, l'introduction d'un groupement vinyle substitué entraîne l'obtention de manière très prépondérante ou exclusive de l'oléfine résultant de la migration de ce groupement sur le carbone 5 de la pyrazoline-1. L'aptitude migratrice du groupement vinyle et l'influence des facteurs conformationnels que nous discuterons ultérieurement, expliquent le comportement particulier des composés étudiés.

(*) Séance du 6 mars 1972.

(1) R. Danion-Bougot et R. Carrié, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 645.
(2) R. Danion-Bougot et R. Carrié, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 313.
(3) *Organic Syntheses*, 25, 1945, p. 42.
(4) J. Thiele et J. Meisenheimer, *Ann.*, 306, 1898, p. 253.
(5) H. Quiniou et N. Lozac'h, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1172.
(6) J. Hamelin et R. Carrié, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3000.
(7) J. Castells, R. Mestres et J. Pascual, *An. Fis. Qui.* 40, 1964, p. 843.

Groupe de Recherches
de Physicochimie structurale,
Université de Rennes I,
B. P. 25 A,
35-*Rennes-Beaulieu, Ille-et-Vilaine.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du césium sur la pipéridine en présence de benzène. Utilisation du système césium-pipéridine-benzène dans des réactions de métallation.* Note (*) de M. **Noël Collignon**, présentée par M. Henri Normant.

L'action du césium sur la pipéridine est favorisée par la présence de benzène. L'existence de pipéridure de césium dans le mélange réactionnel est établie par condensation sur un bromoalcane et identification de l'amine tertiaire. Le mélange réactionnel peut être utilisé dans des réactions de métallation : le toluène, l'éthylbenzène, le mésitylène, l'acide *n*-butyrique ont été métallés.

Les préparations des dialcoylamidures de lithium sont variées et très satisfaisantes. Les plus anciennes font intervenir l'action d'un dérivé organolithien sur l'amine secondaire ([1]). Récemment, H. Normant et coll. ([2]) ont présenté une méthode générale d'accès à ces amidures en faisant réagir le métal sur l'amine en présence d'hexaméthylphosphorotriamide (HMPT) et de benzène. La solution ionique-radicalaire de naphtalène-lithium dans le tétrahydrofuranne (THF) a également été utilisée ([3]).

Les dialcoylamidures des métaux alcalins plus lourds sont beaucoup moins souvent cités. En particulier, le potassium et le sodium ne métallent pas les amines secondaires de façon satisfaisante en présence de HMPT et de benzène [([2]), ([4])]. Si le cyclohexylamidure de césium (préparé par action directe du métal sur l'amine en excès) a été largement employé par A. Streitwieser et coll. ([5]), les dialcoylamidures de césium ne sont pas mentionnés.

Nous décrivons l'action du césium sur la pipéridine en présence de de benzène (partie A) et l'utilisation du système césium-pipéridine-benzène dans des réactions de métallation (partie B).

A. Action du césium sur la pipéridine en présence de benzène. — 1. *Essais de préparation du pipéridure de césium.* — Les méthodes de préparation des dialcoylamidures de lithium ne sont pas satisfaisantes quand il s'agit d'obtenir le pipéridure de césium.

Le phénylcésium [préparé par action du césium sur le diphénylmercure dans le THF ([6])], métalle la pipéridine à — 30°C avec un rendement (évalué par rapport au diphénylmercure) de 60 % en N-*n*-octylpipéridine résultant de la condensation du mélange réactionnel sur le bromo-1 octane. Cette méthode présente l'inconvénient de procéder par transmétallation; de plus, elle exige un excès de césium (rapport molaire métal/diphénylmercure égal à 4/1) ([6]).

L'utilisation des systèmes césium-HMPT ([7]), césium-HMPT-benzène ou césium-naphtalène-THF ([8]) en présence de pipéridine ne nous a

pas permis d'obtenir l'amine tertiaire attendue après condensation sur un bromoalcane.

2. *Réaction en présence de benzène.* — L'action directe du césium sur la pipéridine est au point de départ de la méthode que nous décrivons : lorsque 5 cm^3 de pipéridine sont ajoutés à 1 cm^3 de césium (0,0143 at-g) dispersé sous 10 cm^3 d'heptane, à température ambiante, un dégagement gazeux prend naissance et un précipité orangé se forme. La réaction tend cependant vers une limite et il ne nous a jamais été possible de provoquer l'attaque complète du métal, soit en prolongeant le temps de contact à température ambiante, soit en chauffant pendant 3 ou 4 h à une température de 60°C. Lorsque la limite du phénomène précédent est atteinte, il suffit d'ajouter 5 à 10 cm^3 de benzène pour observer une reprise rapide de la réaction. Le métal est entièrement consommé en peu de temps, le milieu réactionnel est homogène brun foncé (méthode *a*).

Le même résultat peut être obtenu si à la dispersion initiale de métal dans l'heptane on ajoute progressivement un mélange de 5 cm^3 de pipéridine et de 10 cm^3 de benzène (méthode *b*).

Il est également possible d'aboutir à un mélange de même aspect en dispersant le métal initial sous 10 cm^3 de benzène : il se forme d'abord une suspension noire décrite par L. Hackspill [9] et J. de Postis [10] sous le nom de « benzène-césium ». L'addition ultérieure de 5 cm^3 de pipéridine à température ambiante provoque la consommation complète du métal (méthode *c*).

Les mélanges réactionnels obtenus dans chacune des méthodes *a*, *b* ou *c* sont ensuite caractérisés en les condensant sur un bromoalcane à 0°C. Après hydrolyse et acidification, la phase organique neutre est

TABLEAU I

N° de l'essai	Méthode	Volumes pipéridine/benzène	Durée de métallation (h)	Bromoalcane (C_nH_{2n+1}—Br) *n*	Br^- en % du métal initial	Rdt en amine tertiaire en % de Br
1.........	*a*	5/15	3	4	88,5	57
2.........	*b*	2/5	3	4	74	31
3.........	*b*	5/10	3	4	92	33
4.........	*b*	5/10	1	4	89	41
5.........	*a*	5/10	3	8	90	43
6.........	*c*	5/15	2	8	98,5	48
7.........	*c*	5/10	6	8	99	60
8.........	*a'*	5/5	1,5	8	89	60
9.........	*c'*	5/10	2	8	88	53
10.........	*a*	10/5	1,5	8	87	61
11.........	*c*	10/10	3	8	87	50

Remarque. — Les méthodes *a'* et *c'* (essais n°s 8 et 9) sont des variantes des méthodes *a* et *c* conduites en présence d'un cosolvant : la tétraméthyléthylènediamine (TMEDA).

séparée. La phase aqueuse est alcalinisée, libérée des amines et dosée par une méthode classique de recherche des ions bromure. La phase aminée est dosée par chromatographie en phase gazeuse (CPG) en comparaison d'une solution de référence d'un échantillon authentique de l'amine tertiaire attendue. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau I.

Le rendement de la métallation évalué en amine tertiaire atteint 60 % de la quantité du métal initial minéralisé sous forme de bromure.

B. Utilisation du système césium-pipéridine-benzène dans des réactions de métallation. — 1. *Métallation du toluène.* — Le système césium-pipéridine-benzène décrit dans la partie A peut être utilisé pour métaller le toluène dans des conditions (15°C) où ce substrat n'est pas métallé de façon appréciable, soit par une dispersion de césium dans l'heptane, soit par une suspension de « benzène-césium » dans le benzène. Le toluène en excès (10 cm^3) peut être ajouté après la formation de l'agent métallant (méthode *a*) ou en même temps que le benzène et la pipéridine (méthode *b*).

En utilisant le toluène comme substrat, la présence de benzène n'est plus nécessaire : le toluène seul peut aussi bien être ajouté après (méthode *d*) ou avant (méthode *e*) la pipéridine. Après 30 mn de réaction, le mélange obtenu est condensé sur le bromo-1 butane à 0°C et traité suivant la méthode habituelle : le *n*-pentylbenzène (NPB) est dosé dans la phase organique neutre, la N-*n*-butylpipéridine (NBP) est dosée dans la phase aminée. Les ions bromure sont dosés dans la phase aqueuse. Les résultats sont rassemblés dans le tableau II.

Tableau II

N° de l'essai	Méthode	Br^- en % du métal initial	(NPB+NBP) en % de Br^-	Rapport NPB/NBP
12...........	*a*	87	81	56/44
13...........	*b*	78	63	76/24
14...........	*d*	91	78	88/12
15...........	*e*	96	76	87/13

Conclusion. — Les systèmes césium-pipéridine-benzène ou césium-pipéridine métallent le toluène. L'agent métallant doit être le pipéridure de césium. Nous avons constaté que le benzène favorisait la formation initiale de l'amidure et nous avons montré que le toluène seul pouvait également jouer ce rôle.

2. *Métallation d'autres alkylbenzènes.* — Nous avons appliqué la méthode mise au point sur le toluène à d'autres alkylbenzènes. Les carbanions ont été caractérisés dans tous les cas par carbonatation. L'éthylbenzène a été métallé (méthode *d*) avec un rendement de 35 %

en acide phényl-2 propanoïque. Le mésitylène a été métallé (méthode *a*) avec un rendement de 49 % en acide (diméthyl-3.5 -phényl) acétique. Le cumène n'a pu être métallé par aucune des méthodes.

Nous avons aussi utilisé le système césium-pipéridine-benzène pour métaller l'acide *n*-butyrique. Par chauffage à 40°C pendant 3 h, le dianion se forme, il est caractérisé par condensation sur la benzophénone. Le rendement en acide β-hydroxy, α-éthyl, β, β-diphényl-propanoïque s'établit à 25 %.

(*) Séance du 13 mars 1972.

(1) R. Huisgen et J. Sauer, *Chem. Ber.*, 91, 1958, p. 1453.

(2) H. Normant, Th. Cuvigny et D. Reisdorf, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 521.

(3) K. Suga, S. Watanabe, T. P. Pan et T. Fujita, *Chem. and Ind.*, 1969, p. 78.

(4) H. Normant, Th. Cuvigny, J. Normant et B. Angelo, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3446.

(5) A. Streitwieser, R. A. Caldwell et M. R. Granger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 3578.

(6) N. Collignon et P. Pastour, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 857.

(7) N. Collignon et H. Normant, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1185.

(8) Travaux en cours.

(9) L. Hackspill, *C. R.* 8e *Cong. int. Chim. appl.*, New-York, II, 1912, p. 113.

(10) J. de Postis, *Thèse*, Paris, 1947.

Laboratoire de Chimie organique,
Institut National Supérieur
de Chimie industrielle de Rouen,
B. P. n° 8,
76-*Mont-Saint-Aignan,*
Seine-Maritime.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Obtention sélective d'énolates cétoniques les moins substitués, par action des magnésiens dans l'hexaméthylphosphorotriamide sur des esters.* Note (*) de MM. **François Huet**, **Gérard Emptoz** et **Alain Jubier**, présentée par M. Henri Normant.

L'action des magnésiens dans HMPT sur des esters conduit sélectivement aux énolates les moins substitués. La comparaison avec les résultats obtenus à partir des cétones prouve qu'habituellement les esters ne sont que peu ou pas énolisés dans ce milieu.

Nous avons récemment montré que l'action des magnésiens dans HMPT sur des esters énolisables conduisait à des énolates de cétones avec des rendements de 45 à 65 % [1]. La transformation des énolates en acétates d'énol par addition d'anhydride acétique permet d'étudier la direction de l'énolisation [2]. Nous avons comparé par cette méthode des résultats obtenus à partir d'esters à ceux obtenus à partir des cétones correspondantes (tableau I).

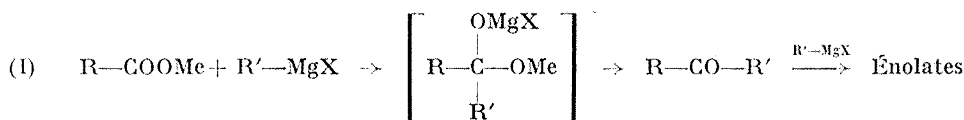
Tableau I

Réactions	% relatifs des acétates	
	(*i*Pr)(AcO)C=C(*i*Pr)(H) **3** + (*i*Pr)(AcO)C=C(H)(*i*Pr) **4**	(*i*Bu)(AcO)C=C(Me)(Me) (*) **5**
A. *i*Pr — MgCl : (1) + *i*Bu—COOMe **1** ; (2) + Ac_2O	92	8
B. *i*Pr — MgCl : (1) + *i*Bu—CO—*i*Pr ; (2) + Ac_2O	75	25
	(*i*Pr)(AcO)C=C(Et)(H) **6** + (*i*Pr)(AcO)C=C(H)(Et) **7**	(*i*Pr)(AcO)C=C(Me)(Me) (*) **8**
C. Pr — MgCl : (1) + *i*Pr—COOMe **2** ; (2) + Ac_2O	95	5
D. Pr — MgCl : (1) + *i*Pr—CO—Pr ; (2) + Ac_2O	82	18

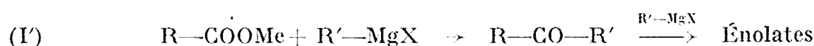
(*) Produits de référence obtenus sous contrôle thermodynamique par le réactif de Rao [3].

Ces acétylations conduisent, à côté des acétates d'énol, à d'autres produits en proportion plus faible mais non négligeable. Cependant nous voyons nettement, qu'aussi bien à partir d'un ester secondaire et d'un magnésien primaire, qu'à partir d'un ester primaire et d'un magnésien secondaire, on obtient très sélectivement les énolates provenant d'attaques du côté le moins encombré. Les cétones donnent des résultats comparables mais légèrement moins sélectifs. Cette petite différence doit provenir du fait que les esters ne se transforment en cétones que lentement [1]. Le contrôle cinétique peut donc être légèrement plus élevé à partir d'un ester qu'à partir de la cétone correspondante, même si cette dernière est introduite lentement.

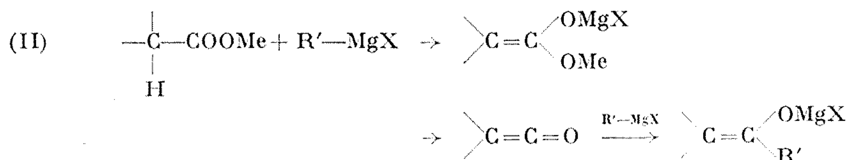
Ces résultats confirment bien que, dans les réactions faites à partir des esters, les énolates des cétones ne peuvent se former qu'à partir des cétones elles-mêmes et non à partir des énolates des esters. Le schéma réactionnel le plus probable est donc (I).



Toutefois nous ne pouvons pas prouver que l'intermédiaire à atome de carbone tétracoordonné se forme réellement et il n'est pas impossible que l'on passe directement à la cétone par la voie (I').



Par contre, le schéma (II), déjà peu probable *a priori*, est à exclure complètement.



Si les réactions suivaient uniquement cette voie, on n'obtiendrait à partir de l'ester **1** que les énolates correspondant aux acétates d'énol **3** et **4** et l'ester **2** ne conduirait qu'à l'énolate correspondant à l'acétate d'énol **8**.

Si cette voie n'était suivie que partiellement, la réaction C conduirait à une proportion plus élevée d'acétate **8** que la réaction D.

La deutérolyse E du tableau II confirme le résultat correspondant du tableau I et montre que l'on peut fixer sélectivement, par cette méthode,

TABLEAU II

Réaction	Résultat
E. *i* Pr — MgCl { (1) + *i* Bu — COOMe ; **1** ; (2) + D_2O }	$\frac{(CH_3)_2 CH — CHD — CO — CH (CH_3)_2}{(CH_3)_2 CH — CH_2 — CO — CD (CH_3)_2} \simeq \frac{80}{20}$

un atome de deutérium du côté le moins encombré. Les cétones deutériées ont été analysées par spectrographie de masse ([4]).

Sur le tableau III on voit que les rendements en cétone dans les réactions F et G sont supérieurs à 50 %. Pour ces deux réactions, les études de direction des énolisations prouvent que ces cétones ne peuvent se former par une voie faisant intervenir les énolates des esters. Les petites quantités d'alcools de réduction et d'addition qui accompagnent les cétones ne peuvent pas non plus provenir de ces énolates. On peut donc dire que dans ces conditions les esters **1** et **2** ne sont que peu ou pas énolisés. Le fait que même après un temps assez long ces esters continuent à se transformer en énolates de cétone confirme aussi qu'ils peuvent rester longtemps au contact du magnésien sans s'énoliser.

TABLEAU III

Réactions	Cétones	Rdt %
F. *i* Pr — MgCl { (1) + *i* Bu — COOMe ; **1** ; (2) + H_2O }	*i* Pr — CO — *i* Bu	40 (en 2 h) ; 51 (en 3 h)
G. Pr — MgCl { (1) + *i* Pr — COOMe ; **2** ; (2) + H_2O }	Pr — CO — *i* Pr	39 (en 1 h) ; 54 (en 5 h)
H. Pr — MgCl { (1) + Ph — CH_2 — COOMe ; **9** ; (2) + H_2O }	Pr — CO — CH_2 — Ph	7,5 (+ réaction de Claisen)
I. Pr — MgCl { (1) + *t* Bu — COOMe ; **10** ; (2) + H_2O }	Pr — CO — *t* Bu	98

L'ester **9** très énolisable, conduit surtout au produit de la réaction de Claisen. Si l'ester n'est pas énolisable, le rendement en cétone est très bon si cette cétone s'énolise bien [réaction (I)] et mauvais dans le cas contraire [réaction faite à partir de Ph—COOEt ([1])].

Nos résultats montrent donc que, contrairement aux trityls sodium ([5]), potassium ([5]) et lithium ([6]), et aux amidures de lithium [([7]), ([8]), ([9])], les magnésiens dans HMPT n'énolisent que faiblement les esters. D'autre

part, la grande sélectivité de la direction de l'énolisation peut être utilisée dans des applications synthétiques. Nous continuons l'étude de ces réactions.

(*) Séance du 13 mars 1972.

(1) G. EMPTOZ, F. HUET et A. JUBIER, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1543.
(2) J. FAUVARQUE et J. F. FAUVARQUE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 4015.
(3) H. FAVRE, F. HUET et L. VARFALVY, *Canad. J. Chem.*, 49, 1971, p. 1776.
(4) H. O. HOUSE et V. KRAMAR, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 3362.
(5) L. F. FIESER et M. FIESER, *Reagents for organic synthesis*, 1, J. Wiley and Sons, New York, Londres, Sydney, 1967.
(6) J. KRIZ et P. SCHMIDT, *Tetrahedron*, 28, 1972, p. 1033.
(7) M. W. RATHKE et A. LINDERT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 2318.
(8) S. REIFFERS, H. WYNBERG et J. STRATING, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 3001.
(9) T. CUVIGNY et H. NORMANT, *Organometal. Chem. Syn.*, 1, 1971, p. 237.

Labaratoire
de Chimie organométallique,
Université de Paris XI,
Bât. 411,
91-*Orsay, Essonne.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *α-(alkylthio) aldéhydes et β-(alkylthio) énamines dérivées.*

Note (*) de M. **Pierre Duhamel**, Mme **Lucette Duhamel** et M. **Joë Chauvin**, présentée par M. Henri Normant.

Nous montrons que l'isomérisation des α-(alkylthio) aldéhydes R CH(SR')–CHO en cétones R—CO—CH_2—SR' est intermoléculaire pour le groupement SR'. La condensation de ces aldéhydes avec les amines secondaires fournit des β-(alkylthio) énamines qui sont comparées en infrarouge et RMN aux énamines β-chlorées β-méthoxylées et β-aminées.

Les aldéhydes substitués en α par un hétéroatome Y = OH ([1a]), OAc ([1b]), OR' ([2]), SR' ([3]), NR'_2 [([4]), ([5])], et possédant un hydrogène en α se transforment en cétones isomères



$$R—CHY—CHO \rightarrow R—CO—CH_2\,Y$$

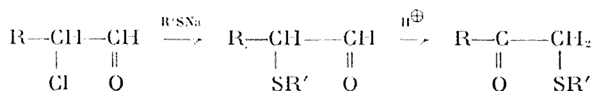
Pour les termes aminés, nous avons proposé un mécanisme intermoléculaire pour l'oxygène et l'azote, faisant intervenir une ène-1 diamine-1.2 ([5]). Nous envisageons une généralisation éventuelle de ce mécanisme. Nous exposons quelques observations relatives aux α-(alkylthio)aldéhydes.

Nous avons préparé quelques termes nouveaux par la méthode de Vio ([3]), qui consiste à additionner l'α-chloroaldéhyde à une suspension éthérée

Tableau I. — R—CH_b(SR')—CH_a=O

R	R'	É (°C/mm Hg)	Rdt (%)	IR $\nu_{(C=O)}$ (cm^{-1})	RMN H_a	RMN J_{ab} (Hz)
Et	Et.......	$65/_{13}$	35	1715	9,20	4,5
C_5H_{11}	Et.......	$63/_{1,5}$	50	1715	9,25	4,0
»	C_6H_5.....	$138/_{0,3}$	67	1722	9,35	4,0
C_6H_5	Et.......	$90/_{0,2}$	50	1715	9,39	4,8

d'alkyl (ou d'aryl)mercaptide de sodium (tableau I). Tous ont été transformés en cétones isomères par chauffage dans le dioxanne en présence de petites quantités d'acide sulfurique



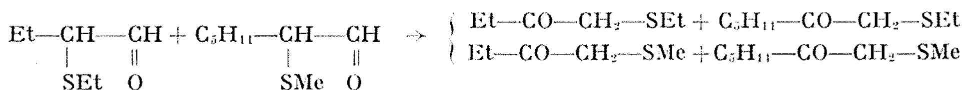
$$R—CH(Cl)—CH{=}O \xrightarrow{R'SNa} R—CH(SR')—CH{=}O \xrightarrow{H^{\oplus}} R—C({=}O)—CH_2—SR'$$

TABLEAU II. — $CH_3S—C(R)=C(H_a)—NR'_2$

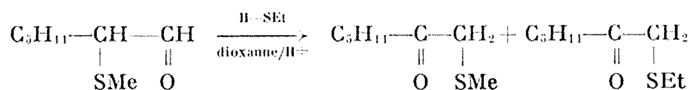
R	NR'_2	Rdt (%)	É (°C/mm Hg)	IR $\nu_{(C=C)}$ (cm^{-1})	RMN (CCl_4, TMS) H_a (Z et E)		
Et......	NMe_2	56	$40/_{0,5}$	1626	5,89 (58 %)	6,04 (42 %)	
	Pyrrolidino	60	$98/_{1,3}$	1620	6,13 (55)	6,30 (45)	
	Pipéridino	55	$86/_{0,8}$	»	5,8 (57)	5,93 (43)	(*)
	Morpholino	55	$83/_{0,8}$	»	5,6 (38)	5,71 (62)	
	N ($_n$Bu)$_2$...	45	$72/_{0,4}$	»	5,78 (55)	5,7 (45)	
C_5H_{11}...	Pyrrolidino	65	$105/_{0,8}$	»	6,1 (59)	6,3 (41)	
	Pipéridino	70	$106/_{0,2}$	»	5,8 (64)	5,9 (36)	(*)
	Morpholino	70	$115/_{0,7}$	1623	5,5 (60)	5,63 (40)	
	N ($_n$Bu)$_2$...	55	$110/_1$	1630	5,78 (67)	5,91 (33)	
C_6H_5....	Pyrrolidino	60	$132/_{0,5}$	1607	6,59 (55)	6,75 (45)	
	Pipéridino	66	$134/_{0,8}$	1595	6,22 (45)	6,50 (55)	
	Morpholino	65	$157/_{0,7}$	1605	6,25 (55)	6,58 (35)	
	N ($_n$Bu)$_2$	45	$153/_{0,5}$	1607	6,3 (65)	6,57 (35)	

(*) $CDCl_3$.

Nous avons étudié, dans ces conditions, l'évolution du mélange équimoléculaire d'α-(éthylthio)n-butanal et d'α-(méthylthio)n-heptanal. On caractérise par chromatographie gazeuse la formation de quatre (alkylthio)cétones, dans des proportions à peu près équivalentes. Nous n'avons pas décelé d'échange au niveau des aldéhydes, et avons vérifié qu'il n'y en avait pas, dans ces conditions, au niveau des cétones

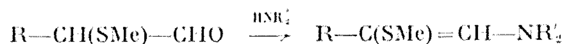


De plus, si on réalise l'isomérisation d'un (alkylthio)aldéhyde en présence d'un hydrosulfure d'alkyle étranger, on observe la formation de l'(alkylthio)cétone correspondante



Ces observations, bien qu'insuffisantes pour établir un mécanisme, montrent que l'isomérisation des α-(alkylthio) aldéhydes en cétones, tout comme celle des α-dialkylamino-([5]) et des α-alcoxyaldéhydes ([6]) est intermoléculaire pour l'hétéroatome.

La condensation des α-(alkylthio) aldéhydes avec les amines secondaires conduit aux β-(alkylthio)énamines (tableau II)



Elles ont été caractérisées par l'analyse et leurs constantes physiques. Les spectres de RMN montrent, dans tous les cas un dédoublement, de la plupart des signaux indiquant la présence des isomères Z et E. Ces énamines, comme tous les termes de la série, sont hydrolysées avec fixation d'eau au niveau du carbocation le plus stable [(5) à (9)]



Nous avons regroupé dans le tableau III les principales caractéristiques des spectres infrarouges et RMN des différentes énamines β-substituées préparées dans notre laboratoire.

TABLEAU III. — $X—C(R)=C(H_a)—NR'_2$

R	NR'_2	X	$IR_{\nu(C=C)}$ (cm^{-1})	RMN δH_a	Références
Et.....	Pipéridino	OCH_3	1682	4,76	(6)
		Cl	1665	5,68 (*) et 5,78	(7)
		Pipéridino	1645	4,66	(8)
		SCH_3	1620	5,8 (*) et 5,93	
C_5H_{11}...	Morpholino	OCH_3	1678	4,82	(6)
		Cl	1655	5,67 (*) et 5,77	(7)
		Morpholino	1640	4,66	(8)
		SCH_3	1623	5,5 (*) et 5,63	
C_6H_5...	Pipéridino	OCH_3	1650	5,68	(6)
		Pipéridino	1625	5,09	(9)
		SCH_3	1595	6,22 et 6,50 (*)	

(*) Isomère prédominant.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — *Méthylthio-2 pyrrolidino-1 heptène-1.* — 3,2 g d'α-(méthylthio) heptanal (0,02 M) sont ajoutés à 3 g de pyrrolidine (0,042 M) distillée et séchée sur tamis moléculaire. Le mélange est agité pendant 5 h dans un ballon muni d'un réfrigérant, la réaction étant légèrement exothermique. L'amine en excès est éliminée par évaporation sous vide. On distille ensuite 2,8 g de méthylthio-2 pyrrolidino-1 heptène-1; $É_{0,8}$ 105°C.

Rdt : 65 %. Calculé %, C 67,54; H 10,86; N 6,56; trouvé %, C 67,43; H 10,20; N 6,79.

(*) Séance du 13 mars 1972.

(1) *a.* A. KIRRMANN et F. DRUESNE, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3285; *b.* J. J. RIEHL, *Ibid.*, 255, 1962, p. 725.

(2) A. KIRRMANN et H. I. JOSCHEK, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1681.

(3) A. Kirrmann, L. Vio, J. Cantacuzène et M. Martin, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 728.

(4) *a*. A. Kirrmann, R. Freymann et P. Duhamel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 1238; *b*. P. Duhamel, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 483.

(5) *a*. A. Kirrmann, P. Duhamel et L. Duhamel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1732; *b*. L. Duhamel et P. Duhamel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1999.

(6) M. Simon, *Thèse de Docteur-Ingénieur*, Rouen, 1971.

(7) J. M. Poirier, *Thèse de Docteur-Ingénieur*, Rouen, 1971; P. Duhamel, L. Duhamel et J. M. Poirier, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 957; L. Duhamel, P. Duhamel et J. M. Poirier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 221.

(8) L. Duhamel, P. Duhamel, J. L. Klein et A. Jarry, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3883.

(9) L. Duhamel, P. Duhamel, H. Malandain et D. Lefevre, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4642.

Laboratoire de Chimie organique,
Faculté des Sciences de Rouen,
76-Mont-Saint-Aignan,
Seine-Maritime.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par conductimétrie et densitométrie de solutions de tétraphénylborure de potassium dans le tétrahydrofuranne en présence d'hexaméthylphosphotriamide.* Note (*) de Mme **Jeanne François** et M. **Émile Franta**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons récemment abordé, par mesures de densité, l'étude du comportement du tétraphénylborure de potassium ($KB(C_6H_5)_4$) dans le solvant binaire tétrahydrofuranne (THF)-hexaméthylphosphotriamide (HMPT) et constaté que la présence de HMPT en faibles quantités modifie profondément le volume spécifique apparent de ce sel. Nous avons attribué cet effet à la solvatation importante des ions par le HMPT (1). Ce résultat nous a amenés à poursuivre une étude appronfondie de ce système par densitométrie, et pour en faciliter l'interprétation, nous avons effectué parallèlement des mesures de conductivité électrique. Nous exposerons d'abord les résultats expérimentaux obtenus par ces deux méthodes, en faisant ressortir les différences de comportement entre les systèmes binaires et les systèmes ternaires. Dans une seconde partie, nous proposons une interprétation des phénomènes observés.

Résultats expérimentaux. — 1° *Mesures de densité.* — L'appareillage utilisé ainsi que la préparation des composés et de leurs solutions ont déjà été décrits. Toutes nos mesures ont été effectuées à $25 \pm 0,001$°C.

Des mesures préliminaires effectuées sur le système THF-HMPT ont montré qu'il n'existe pas d'interactions entre les deux solvants, dans le domaine de concentrations allant de 0 à 5 % en HMPT. En effet, le volume spécifique des solutions varie linéairement avec la concentration et le volume spécifique partiel du HMPT déterminé à partir de cette droite ne diffère que de 5/1000 du volume spécifique du HMPT pur.

Avant d'aborder l'étude du comportement du sel dans le solvant binaire, nous avons mesuré la densité des solutions obtenues à partir de chacun des solvants. On constate que dans le THF comme dans le HMPT, la loi d'additivité des volumes spécifiques partiels est vérifiée, dans le domaine de concentration considéré, de 0 à 10^{-3} mole/l. Le volume spécifique partiel du sel est de 0,7086 cm^3/g dans le THF et de 0,8923 cm^3/g dans le HMPT. Nous avons étudié la densité des solutions ternaires dans le même domaine de concentrations en sel et nous avons rassemblé les résultats sur la figure 1. On constate une évolution régulière dans l'allure des courbes au fur et à mesure que la concentration en HMPT croît. La courbe A qui correspond à 0,38 % en HMPT est quasiment linéaire comme dans le cas des systèmes

binaires. La courbe B pour laquelle la concentration en HMPT est de 0,78 % ne présente plus la linéarité de la précédente, et on peut y distinguer deux parties : une première partie qui correspond aux concentrations en sel inférieures à 10^{-4} g/g environ, dans laquelle la pente est supérieure, en valeur absolue, à celle que l'on obtient dans le THF et une seconde partie, pour les concentrations supérieures, dont la pente redevient plus faible.

Volume spécifique des solutions.

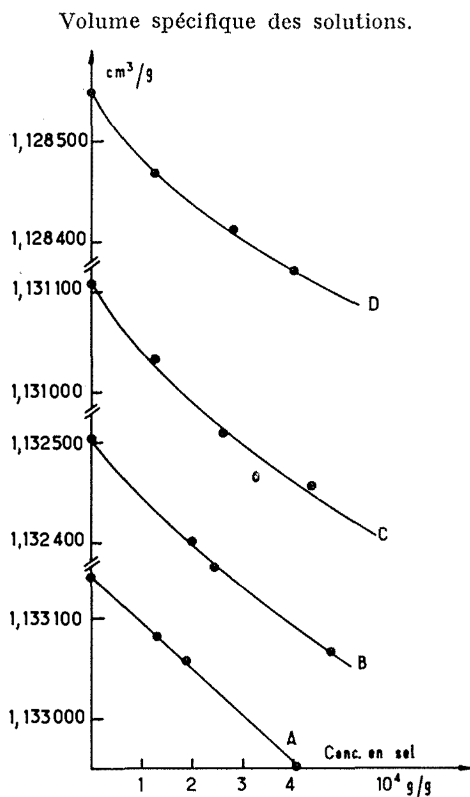


Fig. 1

Volume spécifique partiel du sel.

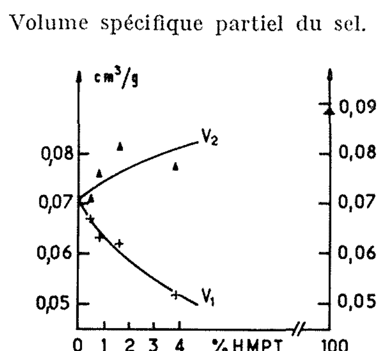


Fig. 2

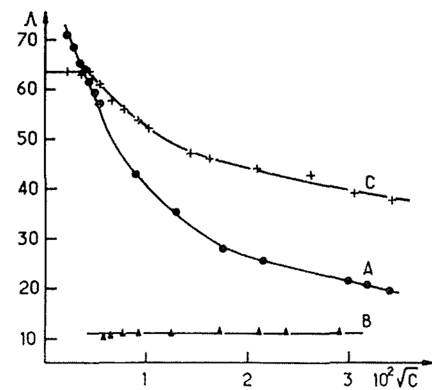


Fig. 3

Sur les courbes C et D qui correspondent respectivement à des concentrations de 1,72 et 3,81 % en HMPT, on remarque que la pente de la première partie continue à augmenter tandis que, dans la seconde partie elle reste à peu près constante. Pour préciser ce phénomène, nous avons calculé, dans deux cas extrêmes les volumes spécifiques partiels du sel, v_1 et v_2 : le premier, v_1, correspond aux solutions les plus diluées et se calcule à partir des deux premiers points expérimentaux; le deuxième, v_2, est obtenu à partir des points relatifs aux concentrations les plus élevées que nous ayons utilisées. Nous avons porté sur la figure 2 la variation de v_1 et v_2 en fonction de la concentration en HMPT. On peut remarquer que v_1 diminue très fortement quand on ajoute du HMPT tandis que v_2 reste compris entre les valeurs déterminées pour les solvants purs.

2° *Mesures de conductivité.* — Afin d'expliquer ce phénomène, nous avons cherché, par conductimétrie à connaître le comportement électrochimique du sel dans ces solvants, en particulier son état de dissociation. Nous avons, pour cela, utilisé un pont de mesures « Wayne Kerr B 601 » travaillant à 1,592 kc/s et une cellule de mesure, à électrodes de platine, dont la constante est égale à 7,29 cm^{-1}.

Nous avons porté sur la figure 3 les résultats obtenus dans un diagramme classique Λ en fonction de $\sqrt{c}$ qui fait bien apparaître les différences de comportement. Cependant tous nos calculs ont été effectués suivant la méthode de Fuoss.

La courbe A correspond au système THF-KB $(C_6H_5)_4$ et présente une allure classique. On peut déterminer $\Lambda_0 = 78{,}5$ et une constante de dissociation K_d de $5{,}0.10^{-5}$ dont l'ordre de grandeur est comparable à celui des valeurs connues ([2]). Dans le cas du HMPT (courbe B) on constate que dans tout le domaine de concentration en sel étudié Λ ne varie pas, ce qui montre que le sel est complètement dissocié. Le Λ_0 calculé est alors égal à 11.

La courbe C est relative au solvant contenant 4,09 % de HMPT, valeur voisine de celles des solutions les plus concentrées en HMPT que nous avons étudiées en densitométrie. Cette courbe peut être décomposée en trois parties : aux concentrations les plus faibles on observe un palier qui correspond à la dissociation totale du sel ; le Λ_0 déterminé à partir de ce palier est égal à 63,5. Aux concentrations intermédiaires, la courbe traduit l'existence de l'équilibre unique d'ions libres et de paires d'ions comme dans le THF pur. Cependant la constante de dissociation est bien plus élevée, égale à $4{,}4.10^{-4}$. La présence de ce palier de dissociation totale ainsi que cette valeur de constante sont remarquables, si l'on considère la faible quantité de HMPT introduite dans le mélange. Ceci ne peut être attribué à la variation de constante diélectrique du milieu ; cette variation ne devrait entraîner qu'une augmentation de 40 % de K_d qui en réalité devient 8 fois plus grande que dans le THF. La troisième partie de la courbe qui apparaît aux concentrations plus élevées met en évidence, comme dans le THF, dans le même domaine, la formation de triples ions.

Discussion. — Dans le cas des systèmes binaires, THF-KB $(C_6H_5)_4$ et HMPT-KB $(C_6H_5)_4$, les mesures de conductivité montrent deux différences essentielles de comportement : 1° le sel est entièrement dissocié dans le HMPT tandis que dans le THF, la constante de dissociation n'est que 5.10^{-5} ; 2° aux concentrations en sel supérieures à 10^{-4} mole/l il apparaît dans le THF des triples ions qui n'existent pas dans les solutions de HMPT de mêmes concentrations, ce solvant ayant une constante diélectrique trop élevée pour permettre leur stabilité. On remarque en outre que les Λ_0 déterminés dans ces deux systèmes sont, à 2 % près, dans le rapport prévu par la règle de Walden qui tient compte de la différence de viscosité entre les deux solvants et on peut en déduire que le volume hydrodynamique

des ions est le même dans les deux cas. Par ailleurs, les mesures de densitométrie ont montré que le volume spécifique partiel du sel est plus petit dans le THF que dans le HMPT. En outre, la formation d'ions triples dans le THF ne s'accompagne pas de variation du volume spécifique du sel. Si l'on considère que les ions ont un volume hydrodynamique voisin dans les deux solvants, on peut attribuer les différences de volume spécifique observées aux différences de taux d'association.

Dans le cas des mélanges ternaires, les courbes de conductivité font apparaître successivement un domaine de dissociation totale puis un domaine de formation de paires d'ions, enfin un domaine de formation d'ions triples. On peut rapprocher ces courbes de celles obtenues en densitométrie qui présentent aussi deux domaines distincts.

Si l'on s'intéresse d'abord au domaine de concentrations les plus élevées, supérieures à 10^{-3} g/g, on voit que v_2 varie régulièrement entre les valeurs obtenues pour les solvants purs, quand on augmente la quantité de HMPT du mélange et que, comme dans le THF, l'apparition d'ions triples ne s'accompagne pas d'une variation du volume spécifique partiel du sel. On peut remarquer que l'on rejoint assez vite la valeur correspondant au l'HMPT pur. De même, la constante de dissociation varie plus vite qu'un calcul simple de constante diélectrique ne le laisse prévoir. Ceci s'explique par le fort pouvoir de solvatation du HMPT qui remplace rapidement le THF autour des ions. Le comportement des solutions les plus concentrées en sel s'explique donc facilement par les différences du pouvoir solvatant du THF et du HMPT.

Dans le cas des solutions ternaires les moins concentrées en sel, deux faits expérimentaux sont à remarquer : d'une part, la diminution rapide de v_1 et, d'autre part, l'existence d'un domaine de dissociation totale suivi d'un domaine de formation de paires d'ions. En effet, s'il n'y avait pas de comportement anormal des solutions, on aurait dû obtenir des valeurs de la constante de dissociation et du volume spécifique v_1 intermédiaires entre celles qui correspondent aux deux solvants. Ce comportement particulier ne peut s'expliquer qu'en admettant un phénomène de solvatation spécifique des ions par le HMPT aux très faibles concentrations en sel et par la formation de paires d'ions liée à la présence de THF dans les sphères de solvatation lorsque leur concentration devient plus importante.

Seules des mesures de spectrométrie infrarouge et de RMN permettront d'obtenir des renseignements plus précis sur la nature de la solvatation des ions en solvant binaire.

(*) Séance du 13 mars 1972.

(1) J. François, R. Clément et E. Franta, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1577.
(2) D. N. Bhattacharyya, C. L. Lee, J. Smid et M. Szwarc, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1965, p. 608.

C. N. R. S.,
Centre de Recherches sur les Macromolécules,
6, rue Boussingault, 67-Strasbourg,
Bas-Rhin.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Fonctions d'autocorrélation du moment dipolaire du rotateur libre. Applications aux molécules d'haloformes.* Note (*) de MM. **Mauro Cattani** [1], **Nguyen-Van-Thanh** et Mme **Inga Rossi-Sonnichsen**, présentée par M. Paul Laffitte.

Comparaison des valeurs théoriques et expérimentales des fonctions de corrélation du moment dipolaire des bandes C—H des molécules d'haloformes gazeux dans le proche infrarouge pour des temps inférieurs au temps de relaxation.

Plusieurs auteurs [(2), (3)] ont étudié la fonction d'autocorrélation du moment dipolaire du rotateur libre. Nous nous proposons de comparer les fonctions théoriques aux fonctions de corrélation calculées à partir des bandes ν_1 de $CHCl_3$ et $CHBr_3$ gazeux, centrées respectivement à 3 032,9 et 3 048,3 cm^{-1} — et de la bande 2 ν_1 de CHF_3 gazeux, centrée

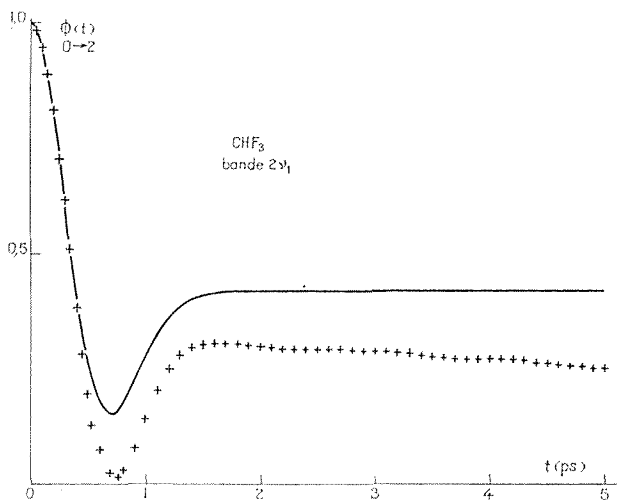


Fig. 1

Fonctions de corrélation théoriques et expérimentales de la bande 2 ν_1 de CHF_3 (T = 298 K).

———————— théorique;
+ + + + + + expérimental.

à 5 959,5 cm^{-1}. La fonction d'appareil du spectromètre utilisé (type PFUND) est triangulaire, sa largeur à mi-hauteur est de 0,5 à 3 000 cm^{-1} et de 1,0 à 6 000 cm^{-1}.

Pour les pressions utilisées [p (CHF_3) = 760 Torr, p ($CHCl_3$) = 64 Torr et p ($CHBr_3$) = 5 Torr], le contour de la bande de vibration-rotation ne présente plus de structure fine. La fonction d'appareil du spectromètre peut alors être négligée devant le contour global de la bande (4).

Détermination de la fonction de corrélation. — Nous considérons la fonction de corrélation $\Phi_{0\to v}(t)$ pour des temps $t \leq 5$ ps, très inférieurs au temps de relaxation τ dû aux collisions moléculaires [$\tau \simeq 10^{-10}$ s [5]]. Nous pouvons alors calculer la fonction de corrélation en supposant que la molécule « tourne librement ». Comme l'élargissement Doppler [5] est négligeable, et en ne tenant pas compte de l'interaction entre la vibration et la rotation, nous pouvons écrire en première approxi-

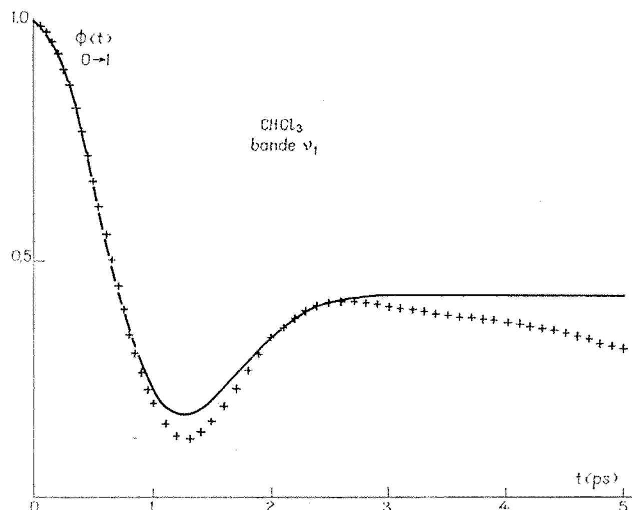


Fig. 2

Fonctions de corrélation théoriques et expérimentales de la bande ν_1 de $CHCl_3$ (T = 298 K).

——————— théorique ;
+ + + + + + expérimental.

mation l'expression analytique de la fonction de corrélation $\Phi_{0\to v}(t)$ du moment dipolaire $\mu(t)$ relative à la transition $(0 \to v)$:

$$(1)\quad \Phi_{0\to v}(t) = \frac{1}{|\mu|^2} \sum_{J=0}^{\infty} \sum_{K=-J}^{+J} \rho_{JK} \times [|\langle J, K | \mu | J+1, K\rangle|^2 e^{-i4\pi cB(J+1)t} + |\langle J, K | \mu | J-1, K\rangle|^2 \times e^{i4\pi cBJt} + |\langle J, K | \mu | J, K\rangle|^2],$$

où $\mu = \langle 0 | \mu | v\rangle$ est l'élément matriciel du moment dipolaire entre les états $|0\rangle$ et $|v\rangle$; ρ_{JK} la matrice densité et les carrés des éléments matriciels du moment dipolaire sont donnés dans la référence [5]. Nous avons adopté pour la constante rotationnelle B les valeurs suivantes :

$$B\,(CHF_3) = 0,34541\ \text{cm}^{-1}\ [6], \qquad B\,(CHCl_3) = 0,11015\ \text{cm}^{-1}\ [4]$$

et

$$B\,(CHBr_3) = 0,04178\ \text{cm}^{-1}\ [6].$$

Dans le cas d'un champ électromagnétique incident non polarisé, la fonction de corrélation $\Phi_{0 \to v}(t)$ et le coefficient d'absorption $\alpha_{0 \to v}(\omega)$ relatifs à la transition $(0 \to v)$ sont reliés par

$$\Phi_{0 \to v}(t) = \frac{3\, c\hbar\, V}{4\, \pi^2\, N_0} \frac{1}{|\mu|^2} \int_{\text{bande}} \frac{\alpha_{0 \to v}(\omega)}{\omega} e^{i(\omega - \omega_0)t}\, d\omega, \tag{2}$$

où ω est défini par $\omega = 2\pi c \nu_0$, ν_0 étant le centre de bande. N_0 désigne le nombre de molécules dans l'état fondamental et V le volume du

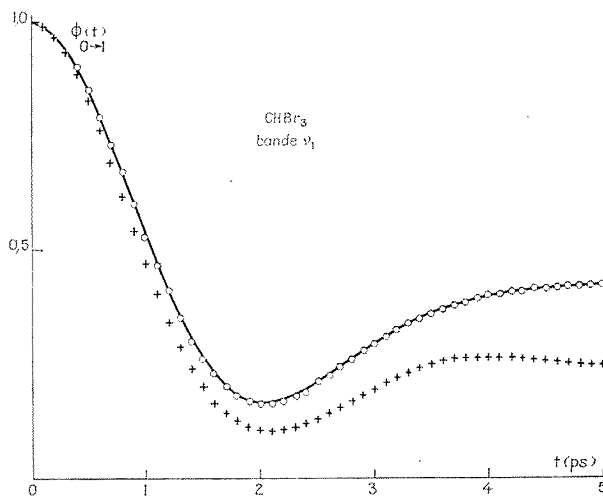


Fig. 3

Fonctions de corrélation théoriques et expérimentales de la bande ν_1 de $CHBr_3$ (T = 298 K).

———— théorique ;

+ + + + + + + expérimental.

système. La relation précédente n'est valable que pour $\hbar\,\omega_0 \gg k\,T$. Sur les figures 1, 2 et 3 sont représentées les courbes théoriques calculées à partir de la relation (1) et les courbes expérimentales calculées à partir de la relation (2) pour les bandes ν_1 de $CHCl_3$ et $CHBr_3$, et la bande $2\,\nu_1$ de CHF_3. Ces courbes correspondent à la partie réelle $\text{Re}\,\Phi_{0 \to v}(t)$, la partie imaginaire $\text{Im}\,\Phi_{0 \to v}(t)$ étant pratiquement nulle pour les molécules considérées.

Au temps $t = 0$, nous imposons la valeur 1 pour la fonction donnée par la relation (2). De cette façon, nous pouvons déterminer un ordre de grandeur de μ : pour la bande $2\,\nu_1$ de CHF_3,

$$|\langle 0 | \mu | 2 \rangle| = (2{,}2 \pm 0{,}1).10^{-3}\ \text{D};$$

pour la bande ν_1 de $CHCl_3$,

$$|\langle 0 | \mu | 1 \rangle| = (8{,}0 \pm 0{,}4).10^{-2}\ \text{D}$$

et pour la bande ν_1 de $CHBr_3$,

$$|\langle 0 | \mu | 1 \rangle| = (5{,}6 \pm 0{,}3) . 10^{-2} \text{ D.}$$

Discussion. — Dans le cas de la bande $2\nu_1$ de CHF_3 (*fig.* 1), nous observons un accord satisfaisant entre les valeurs théoriques et expérimentales de $\Phi_{0\to 2}(t)$ pour les temps courts et un écart à partir de $t = 0{,}8$ ps. Pour la bande ν_1 de $CHCl_3$, l'allure de $\Phi_{0\to 1}(t)$ (*fig.* 2) est analogue à celle de $\Phi_{0\to 2}(t)$ de CHF_3. L'accord est raisonnable pour des temps $t < 2{,}5$ ps. Enfin pour la bande ν_1 de $CHBr_3$ (*fig.* 3), nous observons un écart plus important que dans les deux cas précédents à partir de $t = 2$ ps.

Dans le domaine du proche infrarouge, la différence entre les valeurs calculées et observées de $\Phi_{0\to v}(t)$ est probablement due à l'interaction vibration-rotation qui a été négligée. Cependant, il conviendrait de tenir compte des erreurs expérimentales : appréciation parfois délicate du contour de la bande en raison de la présence de bandes chaudes (4).

(*) Séance du 13 mars 1972.

(1) De l'Instituto de Fisica de São Paulo, Brazil, avec la subvention de la Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (F. A. P. E. S. P.).

(2) A. G. St. Pierre et W. A. Steele, *Phys. Rev.*, 184, 1969, p. 172.

(3) F. Bliot, C. Abbar et E. Constant, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1248.

(4) I. Rossi, Nguyen-Van-Thanh et C. Haeusler, *Can. J. Chem.*, 47, 1969, p. 3319.

(5) C. H. Townes et A. L. Schawlow, *Microwave Spectroscopy*, Mc Graw-Hill, 1955.

(6) I. Rossi-Sonnichsen, J. P. Bouanich et Nguyen-Van-Thanh, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 19.

Laboratoire d'Infrarouge,
Équipe de Recherche associée
au C. N. R. S.,
Université de Paris VI,
91-Campus d'Orsay,
Essonne.

CHIMIE PHYSIQUE. — *De l'existence d'un cycle limite dans l'évolution des systèmes chimiques ouverts.* Note (*) de M. **Patrick Hanusse**, transmise par M. Adolphe Pacault.

On démontre l'impossibilité d'existence d'un cycle limite entourant un nœud ou un foyer instable, au cours de l'évolution d'un système chimique ouvert, suivant un schéma réactionnel ne faisant intervenir que deux espèces chimiques intermédiaires, dans des étapes mono et bimoléculaires.

La thermodynamique des processus irréversibles renseigne sur l'évolution des systèmes chimiques maintenus loin de l'équilibre et en particulier sur la stabilité des états stationnaires.

Moyennant le choix d'une loi cinétique, l'existence de structures dissipatives temporelles et spatiales a été prévue [1]. Par la méthode des modes normaux, on peut analyser la stabilité des états stationnaires et déterminer la trajectoire du système dans l'espace des espèces chimiques intermédiaires.

Considérons un système chimique ouvert, comprenant *n* espèces A, B, C, ..., et deux espèces intermédiaires (X), (Y). Lorsque toutes les variables conditionnant l'évolution de ce système (température, pression, concentrations de A, B, C, etc.) sont maintenues constantes, à l'exception des concentrations X et Y des deux espèces chimiques intermédiaires (X) et (Y), l'évolution du système chimique considéré est gouvernée par le système d'équations différentielles suivant :

$$\frac{dX}{dt} = \dot{X} = f(X, Y), \qquad \frac{dY}{dt} = \dot{Y} = g(X, Y).$$

La composition d'un état stationnaire (X_s, Y_s) est donnée par

$$f(X_s, Y_s) = 0, \qquad g(X_s, Y_s) = 0.$$

Pour étudier l'évolution du système au voisinage d'un état stationnaire, on peut, en première approximation, linéariser le système d'équations différentielles au voisinage de cet état :

$$\frac{d}{dt}(X - X_s) = \frac{dx}{dt} = (X - X_s)\left(\frac{\partial f}{\partial X}\right)_s + (Y - Y_s)\left(\frac{\partial f}{\partial Y}\right)_s = ax + by,$$

$$\frac{d}{dt}(Y - Y_s) = \frac{dy}{dt} = (X - X_s)\left(\frac{\partial g}{\partial X}\right)_s + (Y - Y_s)\left(\frac{\partial g}{\partial Y}\right)_s = cx + dy,$$

en posant

$$x = X - X_s, \qquad y = Y - Y_s.$$

Les valeurs propres de la matrice des coefficients sont solutions de

$$\omega^2 - T\,\omega + \Delta = 0$$

avec

$$T = a + d = \left(\frac{\partial f}{\partial X}\right)_s + \left(\frac{\partial g}{\partial Y}\right)_s,$$

$$\Delta = ad - bc.$$

L'état stationnaire est instable si l'une au moins des racines a une partie réelle positive. Le tableau suivant rassemble les divers cas possibles, et donne le type des racines (réelles ou complexes), le signe de leur partie réelle, et le caractère des trajectoires du système dans l'espace des espèces, autour de l'état stationnaire [*voir* ([2]) pour une étude topologique].

$\Delta < 0$			réelles	$+\,-$	col
$\Delta > 0$	$T^2 - 4\Delta > 0$	$T > 0$...	»	$+\,+$	nœud instable
		$T < 0$...	»	$-\,-$	nœud stable
	$T^2 - 4\Delta < 0$	$T > 0$...	complexes	$+\,+$	foyer instable
		$T < 0$...	»	$-\,-$	foyer stable
		$T = 0$...	imaginaires	O	centre (*)

(*) Valable au premier ordre seulement.

Une structure dissipative temporelle apparaît, soit dans le cas d'un centre, soit, éventuellement, comme trajectoire asymptotique fermée entourant un foyer instable. C'est alors un cycle limite. Le système oscille indéfiniment. T positif est donc une condition nécessaire à l'apparition d'un cycle limite entourant un foyer instable.

Imposons au système chimique précédent d'évoluer suivant un schéma réactionnel ne comprenant que des étapes mono et bimoléculaires obéissant à la loi cinétique de Van't Hoff; le système d'équations différentielles précédent prend alors la forme

$$\dot{X} = f(X, Y) = X_0 + a\,X + b\,Y + c\,XY + d\,X^2 + e\,Y^2,$$
$$\dot{Y} = g(X, Y) = Y_0 + \alpha\,X + \beta\,Y + \gamma\,XY + \delta X^2 + \varepsilon\,Y^2.$$

Les conditions de stationnarité donnent

$$X_s\,(a + c\,Y_s + d\,X_s) = -\,(X_0 + b\,Y_s + e\,Y_s^2),$$
$$Y_s\,(\beta + \gamma\,X_s + \varepsilon\,Y_s) = -\,(Y_0 + \alpha\,X_s + \delta X_s^2),$$

T prend la forme suivante :

$$T = \left(\frac{\partial f}{\partial X}\right)_s + \left(\frac{\partial g}{\partial Y}\right)_s = a + c\,Y_s + 2\,d\,X_s + \beta + \gamma\,X_s + 2\,\varepsilon\,Y_s),$$

d'où

$$T = -\left(\frac{X_0}{X_s} + b\,\frac{Y_s}{X_s} + e\,\frac{Y_s^2}{X_s} - dX_s + \frac{Y_0}{Y_s} + \alpha\,\frac{X_s}{Y_s} + \delta\,\frac{X_s^2}{Y_s} - \varepsilon\,Y_s\right).$$

Or les 56 réactions élémentaires possibles, se ramènent au schéma symbolique du tableau suivant, où est indiqué le signe des contributions de chaque étape aux divers coefficients.

Schéma simplifié	Contributions à $\dot{X}$	Contributions à $\dot{Y}$
A → ... (*)	$X_0 > 0$	$Y_0 > 0$
X →	a ?	$\alpha > 0$
Y →	$b > 0$	β ?
X + Y →	c ?	γ ?
2 X →	$d < 0$	$\delta > 0$
2 Y →	$e > 0$	$\varepsilon < 0$

(*) A représente un quelconque des constituants A, B, C, ...

Quel que soit le schéma réactionnel envisagé, les inégalités suivantes sont vérifiées :

$$X_0,\ Y_0,\ b,\ \alpha,\ e,\ \delta > 0,$$
$$d,\ \varepsilon < 0,$$

T est donc toujours négatif. Un foyer instable ou un nœud instable ne peuvent exister.

En conséquence, un système chimique ouvert, évoluant suivant un schéma réactionnel ne faisant intervenir que deux espèces chimiques intermédiaires et des étapes mono ou bimoléculaires ne peut évoluer vers un cycle limite entourant un foyer instable.

Remarque. — Tous les exemples proposés dans la littérature pour l'obtention d'un cycle limite, avec un tel système, font intervenir des étapes de molécularité supérieure à deux, ou utilisent une loi cinétique sans référence à la molécularité [1].

(*) Séance du 13 mars 1972.

[1] P. Glansdorff et I. Prigogine, *Structure, Stabilité et Fluctuations*, Masson, Paris, 1971.

[2] N. Minorsky, *Non-linear oscillations*, Van Nostrand, 1962.

Centre de Recherches Paul Pascal,
Domaine Universitaire,
33-Talence, Gironde.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Sur le mécanisme de combustion de l'oxyde de carbone à hautes pressions.* Note (*) de Mme **Françoise Gaillard-Cusin** et M. **Henri James**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'initiation des chaînes réactionnelles de la combustion de l'oxyde de carbone fait participer deux processus de génération de l'oxygène atomique.
La cinétique observée, en dépendance de la présence d'anhydride carbonique formé pendant le cours de la réaction, justifie l'impossibilité de mettre en évidence un phénomène explosif à hautes pressions.

Les combustibles à trois limites de pression critique présentent, rappelons-le ([1]), un domaine de combustion en péninsule à basses pressions, caractérisé par des phénomènes lumineux intenses (réactions en chaîne à facteur de ramification positif) auquel fait suite, sans discontinuité, pour des pressions croissantes à température constante, un domaine de réactions lentes (réactions en chaîne à facteur de ramification négatif).

Pour des valeurs de pression suffisamment élevées, l'incidence progressive dans le mécanisme d'un processus de dégénérescence de la chaîne conduit généralement à l'observation d'une recrudescence d'activité de la réaction dont l'aboutissement est l'apparition d'un phénomène explosif de hautes pressions [([2]), ([3])].

Toutefois, la réaction oxyde de carbone-oxygène fait exception au cas général. Malgré l'exothermicité de cette réaction, *le phénomène explosif de hautes pressions n'est en effet jamais observable* (*fig.* 1).

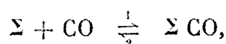
En continuité avec les émissions lumineuses du domaine de combustion en péninsule ([1]), l'intensité des émissions qui accompagnent sur un domaine de pression étendu les *réactions lentes* de la combustion de l'oxyde de carbone permet l'observation de l'évolution, d'ailleurs très limitée, de ces réactions.

Au plan expérimental, l'évolution de la réaction se décompose *en deux périodes successives* :

— au cours de la première période, la vitesse du processus d'initiation des chaînes (définie par la tangente à l'origine des courbes d'enregistrements d'intensité lumineuse) présente un coefficient *négatif* de pression ;

— au cours de la deuxième période, la concentration des porteurs de chaînes (n) émetteurs de la réaction atteint un état stationnaire en correspondance avec la valeur maximale de l'intensité lumineuse ΔI_M, dont l'amplitude décroît lorsque la pression augmente (*fig.* 2). Cette décroissance se poursuit régulièrement sans qu'il soit possible d'observer, à l'encontre de la réaction hydrogène-oxygène [([2]), ([3])], une recrudescence d'activité à hautes pressions.

On peut interpréter ces faits si l'on envisage la possibilité d'une compétition de chimisorption entre l'oxyde de carbone et l'oxygène sur les parois de silice de l'enceinte réactionnelle ([4]) :

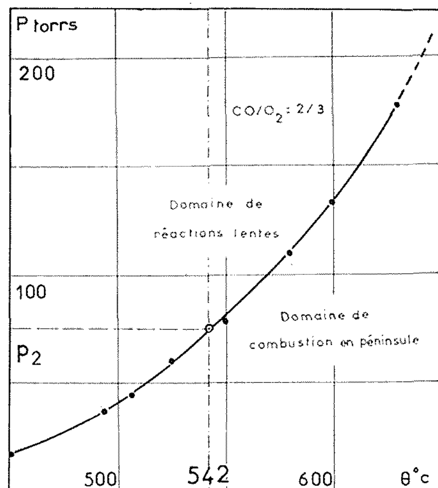


$$\Sigma + CO \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} \Sigma\, CO,$$



$$\Sigma + O_2 \underset{2'}{\overset{1'}{\rightleftharpoons}} \Sigma\, O_2 \quad (^5),$$

Σ représentant les « centres actifs » de la paroi de silice.



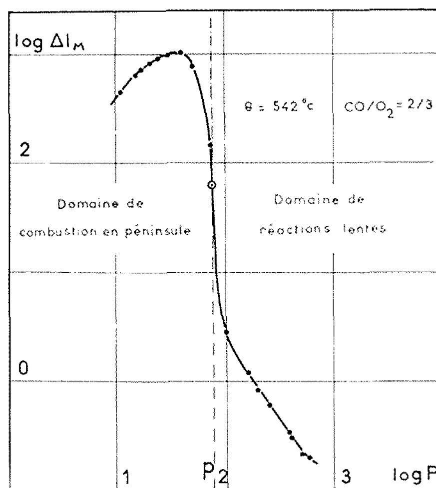


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Diagramme de combustion (isochore) de la réaction oxyde de carbone-oxygène.

Fig. 2. — Variation (isotherme) des maximums d'intensité lumineuse de la réaction oxyde de carbone-oxygène.

La formation des complexes $\Sigma\, CO$ et $\Sigma\, O_2$ qui résultent de cette chimisorption semble devoir être responsable de l'intervention d'un *double processus d'initiation* des chaînes, à savoir :

— Un processus d'initiation *entièrement hétérogène* (type Langmuir) qui résulte de l'interaction ([4]) :



$$\Sigma\, CO + \Sigma\, O_2 \xrightarrow{h} \Sigma\, CO_2 + \Sigma\, O$$

et conduit à la formation des premiers atomes d'oxygène par l'intermédiaire de la réaction



$$\Sigma\, O + O_2 \xrightarrow{3'} \Sigma\, O_2 + O.$$

— Un processus d'initiation *semi-hétérogène* (type Rideal) ([5]) conduisant à la génération d'oxygène atomique selon la réaction



$$\Sigma\, CO + O_2 \xrightarrow{3} \Sigma\, CO_2 + O.$$

Dans cette optique, il apparaît que les deux périodes, précédemment évoquées, de l'évolution réactionnelle, ne sont pas conditionnées par la même cinétique.

En effet, la valeur relative des constantes de vitesse des deux réactions possibles pour la génération de l'oxygène atomique implique que la compétition soit en faveur du *processus d'initiation entièrement hétérogène. Ceci s'observe effectivement dans les premiers instants de la réaction*, l'ordre de la vitesse initiale mis en évidence à partir du mécanisme réactionnel considéré étant, selon cette hypothèse, de valeur négative, en accord avec les observations expérimentales.

Toutefois, cette cinétique d'initiation ne demeure pas prépondérante tout au long de l'évolution réactionnelle. En effet, la formation d'anhydride carbonique produit au cours du développement de la réaction a pour effet de la modifier sous deux aspects :

— d'une part, l'affinité de l'anhydride carbonique pour le verre de silice ([6]) modifie profondément l'état de recouvrement initial de l'enceinte réactionnelle;

— d'autre part, ce composé joue le rôle d'inhibiteur vis-à-vis du processus d'initiation hétérogène des porteurs de chaînes (réaction 3′) par l'intermédiaire de l'étape :



$$\Sigma\, O + CO_2 \rightarrow \Sigma\, O_2 + CO,$$

favorisant par suite l'intervention du processus d'initiation semi-hétérogène. Si l'on admet que la cinétique de ce second processus peut devenir prépondérante au cours du temps en raison de l'accumulation de l'anhydride carbonique, *l'état stationnaire de concentration des porteurs de chaînes* (n_s) responsable de l'observation de l'intensité lumineuse maximale mesurée s'exprime, selon la théorie que nous avons antérieurement proposée ([7]) :

$$(n_s) = k\,\frac{(n_0)}{\varphi_g} \simeq \Delta I_M,$$

k étant un facteur complexe dépendant des constantes cinétiques de la réaction d'émission lumineuse par l'anhydride carbonique excité; (n_0), la vitesse de la réaction 3 de génération de l'oxygène atomique et φ_g, celle de la rupture des chaînes en phase gazeuse homogène.

On montre que cette quantité s'exprime, en fonction du mécanisme réactionnel invoqué, selon une relation cinétique qui rend compte très

favorablement du coefficient négatif de pression mis en évidence expérimentalement.

L'ensemble des faits précités, à savoir : l'observation d'un coefficient *négatif* de pression du processus de génération hétérogène de l'oxygène atomique et d'un coefficient *négatif* de pression de la concentration stationnaire des porteurs de chaînes émetteurs, jointe à l'absence de processus de dégénérescence de la chaîne, justifie l'atténuation progressive observée du développement de la réaction pour des valeurs croissantes de la pression initiale et rend compte, en conséquence, de l'absence de la limite d'explosion de hautes pressions dans la combustion de l'oxyde de carbone [8].

(*) Séance du 13 mars 1972.

(1) F. Gaillard-Cusin et H. James, *J. Chim. Phys.*, 65, n° 5, 1968, p. 926.

(2) F. Gaillard-Cusin, C. Lalo-Kourilsky, H. James et J. C. Boettner, *J. Chim. Phys.*, 66, n°s 11-12, 1969, p. 1995.

(3) C. Lalo-Kourilsky, F. Gaillard-Cusin, C. Marsal et H. James, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 4, 1970, p. 1248.

(4) S. W. Benson, *The foundations of chemical kinetics*, Mc Graw Hill Book Company, 1960, p. 633.

(5) F. Cusin et H. James, *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, p. 949.

(6) D. A. Dominey et A. J. Whickam, *Trans. Faraday Soc.*, 67, 1971, p. 2598.

(7) F. Gaillard-Cusin et H. James, *J. Chim. Phys.*, 65, n° 4, 1968, p. 624.

(8) F. Gaillard-Cusin et H. James (à paraître dans *J. Chim. Phys.*).

Centre de Recherches
sur la Chimie de la Combustion
et des Hautes Températures,
C. N. R. S.,
Cedex 45.045,
45-*Orléans, Loiret.*

SPECTROCHIMIE. — *Spectre d'absorption électronique expérimental et théorique de l'ion* $[Ru^{II}(NH_3)_5NO]^{3+}$. Note (*) de Mmes **Diana Guenzburger**, **Arlette Garnier** et M. **Jacques Danon**, présentée par M. Georges Champetier.

Le spectre d'absorption électronique de l'ion $[Ru^{II}(NH_3)_5NO]^{3+}$ a été déterminé expérimentalement et calculé par la méthode des orbitales moléculaires SCCC (self-consistant charge and configuration).

A la suite de l'étude des spectres d'absorption électronique des ions complexes nitrosylés du ruthénium [([1]), ([2])], nous avons étudié le spectre d'absorption en solution aqueuse du sel $[Ru^{II}(NH_3)_5NO]Cl_3$. Ce spectre a été mesuré entre 17 000 et 52 000 cm^{-1} à l'aide d'un spectrophotomètre « Cary » 14, et est représenté sur les figures. Les positions des maximums d'absorption sont indiquées dans le tableau II.

Nous avons fait un calcul d'orbitales moléculaires pour cette molécule, par la méthode SCCC-MO de Ballhausen et Gray ([3]). Pour ce calcul nous avons fait certaines approximations pour les coordinats NH_3. Étant données les difficultés de calcul présentées par un coordinat non linéaire, nous avons effectué le calcul en utilisant seulement la fonction d'onde de l'azote.

TABLEAU I

Énergie des orbitales moléculaires (O. M.) de $[Ru^{II}(NH_3)_5NO]^{3+}$ *en* 1000 cm^{-1}

O. M.	Énergie		O. M.	Énergie	
1 a_1......	—221,17		$6a_1$	—103,91	
1 e.......	—207,19		5 e.......	—103,16	π (NO)
2 a_1......	—205,00		6 e.......	—101,29	π (NH_3)
1 b_1......	—203,37		1 a_2......	— 98,47	
3 a_1......	—136,57		7 e.......	— 88,34 (33,3 % d_{xz}, d_{yz})	
2 e.......	—133,27	σ (NH_3) σ (NO)	2 b_2 (*)...	— 82,14 (54,1 % d_{xy})	
1 b_2......	—132,03		8 e.......	— 66,41 (75,1 % π* (NO))	
4 a_1......	—130,39		7 a_1......	— 53,47 (54,3 % d_{z^2})	
2 b_1......	—128,71		4 b_1......	— 47,81 (56,5 % $d_{x^2-y^2}$)	
5 a_1......	—121,06		8 a_1......	30,86	p (Ru)
3 e.......	—120,84		9 e.......	74,62	
4 e.......	—113,74	π (NO)	9 a_1......	127,33	s (Ru)
3 b_1......	—104,06	π (NH_3)			

Niveaux d'énergie des orbitales du métal après itérations :

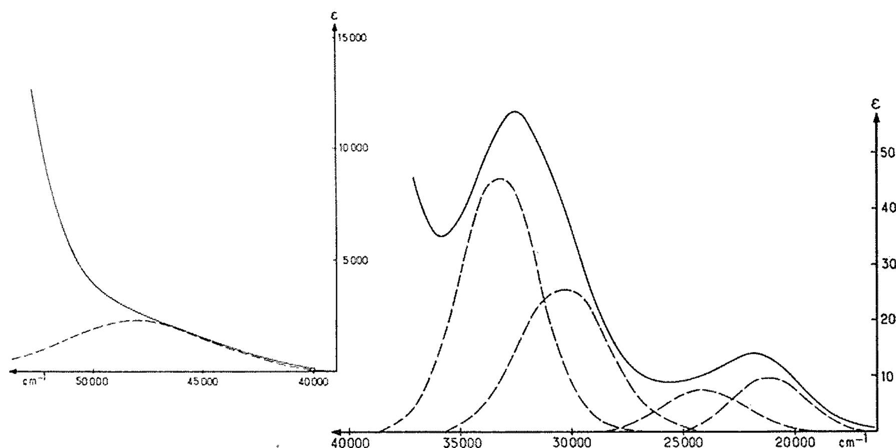
$4d = -109{,}18$; $5s = -81{,}66$; $5p = -40{,}87$.

(*) Dernière orbitale occupée.

Les orbitales moléculaires sont essentiellement composées des orbitales indiquées dans la troisième colonne du tableau.

Cette approximation se justifie car l'azote étant beaucoup plus électronégatif que l'hydrogène, la contribution de l'hydrogène à la fonction d'onde de NH_3 peut être considérée comme insignifiante, et ainsi les coordinats assimilés à des ions N^{-1}.

Les fonctions d'onde des orbitales 2 *s* et 2 *p* de l'azote (atome neutre) proviennent de [4]; celles de NO (σ, π, π^*) de [5]. Les fonctions du ruthénium proviennent de [6]; les VOIPs de NO proviennent de [5], ceux du ruthénium de [7] et ceux de l'azote de [8], ceux du 2 p_π de [9]. Les distances



——— Spectre d'absorption électronique de $[Ru(NH_3)_5NO]Cl_3$ en solution aqueuse.
- - - - - Décomposition du spectre en gaussiennes.

ε est exprimé en $moles^{-1}.cm^{-1}$.

interatomiques dans la molécule proviennent de [10] à l'exception de l'angle O—N—Ru : une structure aux rayons X montre que cet angle est de 167° et nous l'avons pris égal à 180° (symétrie C_{4v}) dans le calcul. Les populations électroniques ont été calculées par la méthode de Mulliken [11].

Les éléments non diagonaux de la matrice hamiltonienne ont été calculés à l'aide de la relation $H_{ij} = - F_{ij}.S_{ij}\sqrt{H_{ii}.H_{jj}}$ [5]. Nous acons obtenu, pour les transitions spectrales, des valeurs théoriques en accord raisonnable avec les valeurs expérimentales, en utilisant pour les paramètres F les valeurs suivantes : F_σ (métal-coordinat) = 2,0, F_π (métal-coordinat) = 2,4 et F (ligande-coordinat) = 2,0 [3].

Les niveaux d'énergie des orbitales moléculaires de $[Ru(NH_3)_5NO]^{3+}$ ainsi obtenus sont donnés dans le tableau I. Comme dans des calculs antérieurs [[1], [3], [5]], on a trouvé un niveau π^* (NO) de faible énergie entre les niveaux principalement *d* du ruthénium. On peut observer aussi que

TABLEAU II

Spectre expérimental et théorique du $[Ru^{II}(NH_3)_5NO]^{3+}$

(*a*) ν_{obs} (cm^{-1})	(*b*) ε_{max}	(*c*) $\Delta\nu_{1/2}$ (cm^{-1})	(*d*) $f \times 10^2$	(*e*) ν_{calc} (cm^{-1})	Attribution des bandes
21 100	10	3 900	0,017	15 700	$2\,b_2 \rightarrow 8\,e$ (π^* NO) ($^1A_1 \rightarrow {}^1E$)
24 000	8	4 300	0,015	21 928	$7\,e \rightarrow 8\,e$ (π^* NO) ($^1A_1 \rightarrow {}^1A_1$)
30 400	26	4 800	0,054	32 217 (*f*)	$2\,b_2 \rightarrow 4\,b_1$ ($^1A_1 \rightarrow {}^1A_2$)
33 200	45	3 500	0,068	33 735 (*f*)	$7\,e \rightarrow 7\,a_1$ ($^1A_1 \rightarrow {}^1E$)
48 000	2 300	7 900	8	45 981 (*f*)	$7\,e \rightarrow 4\,b_1$ ($^1A_1 \rightarrow {}^1E$)
				> 47 800	T. C. $\pi_{coordinat} \rightarrow 4\,d_{Ru}$
> 52 000	Très fort	–	–	> 47 800	T. C. $\pi_{coordinat} \rightarrow 4\,d_{Ru}$

T. C. : transfert de charge.
(*a*) Fréquences des maximums d'absorption.
(*b*) Coefficients d'absorption molaire après décomposition du spectre en gaussiennes.
(*c*) Largeurs à mi-hauteur des bandes.
(*d*) Force d'oscillateur des transitions : $f = 4{,}32.10^{-9}\ \varepsilon_{max}\ \Delta\nu_{1/2}$.
(*e*) Fréquences calculées des maximums d'absorption par la méthode SCCC.
(*f*) Valeurs corrigées de l'énergie de répulsion interélectronique en donnant aux paramètres de Racah les valeurs.

$$B = 0{,}4 \quad \text{et} \quad C/B = 4{,}633.$$

les niveaux $7\,a_1$ (dz^2) et $4\,b_1$ ($d_{x^2-y^2}$) sont inversés par rapport aux niveaux correspondants dans les molécules analogues $[RuCl_5NO]^{2-}$ [2]; $[Ru(CN)_5NO]^{2-}$ [1] et $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ [5].

Nous avons adopté pour le spectre électronique de cette molécule une interprétation semblable à celles d'autres composés nitrosylés [[1], [2], [5]]. Cette attribution est indiquée dans le tableau II.

Il faut remarquer que l'attribution des bandes que nous avons faites est seulement une tentative d'interprétation du spectre expérimental. De nouvelles expériences, telles que des mesures du spectre d'absorption, en lumière polarisée, de monocristaux seraient nécessaires pour confirmer cette interprétation.

On remarque dans le spectre deux bandes à 48 000 et > 52 000 cm^{-1} dont les coefficients d'absorption sont élevés; nous avons attribué ces bandes à des transitions de transferts de charge des orbitales π des coordinats ($4\,e$-$6\,e$) vers les niveaux vides, $4\,b_1$ et $7\,a_1$ essentiellement constitués par les orbitales $4\,d$ du métal; aucune transition entre le niveau $1\,a_2$ et ces deux derniers niveaux n'est permise.

Nous avons trouvé par le calcul une transition *d*-*d* ($7\,e \rightarrow 4\,b_1$) à 45 981 cm^{-1} et nous pensons que cette transition est masquée par la bande de transfert de charge qui se situe à peu près à la même fréquence.

Il faut remarquer que les deux transitions calculées métal → π* (NO) ($2\,b_2 \rightarrow 8\,e$ et $7\,e \rightarrow 8\,e$) ne donnent pas un accord aussi satisfaisant que dans les calculs avec $[Ru(CN)_5NO]^{2-}$ et $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$. Remarquons également que les coefficients d'absorption de ces bandes interprétées comme étant de transfert de charge, sont très faibles.

(*) Séance du 20 mars 1972.

(1) D. GUENZBURGER, A. GARNIER et J. DANON, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1205.
(2) D. GUENZBURGER, A. GARNIER et J. DANON, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 583.
(3) C. J. BALLHAUSEN et H. B. GRAY, *Moleeular Orbital Theory*, Benjamin, New York, 1964,
(4) E. CLEMENTI, *Tables of Alomic Functions*, supplément à *I. B. M. Journal of Research and Development*, 9, 1965, p. 2.
(5) P. T. MANOHARAN et H. B. GRAY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 3340.
(6) H. BASCH et H. B. GRAY, *Theoret. Chim. Acta*, 4, 1966, p. 367.
(7) V. I. BARANOVSKII et A. B. NIKOLSKII, *Theorelical and Experimental Chemistry*, 3, 1970, p. 309.
(8) S. I. SHUPACK, *Inorganica Chimica Acta*, 1, 1967, p. 435.
(9) H. BASCH, A. VISTE et H. B. GRAY, *J. Chem. Phys.*, 44, 1966, p. 10.
(10) T. S. KHODASHOVA, *Zhurnal Strukturnoi Khimii*, 6, 1965, p. 716.
(11) R. S. MULLIKEN, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 1833.

D. G. et J. D. :
Centro Brasileiro
de Pesquisas Fisicas,
Rio de Janeiro,
Brésil;

A. G. :
Département
des Recherches physiques de la
Faculté des Sciences,
Laboratoire associé au
C. N. R. S. n° 71,
9, quai Saint-Bernard,
75-Paris, 5e.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Contribution à l'étude métallographique des premiers stades de l'oxydation du hafnium.* Note (*) de M. **Bernard Pieraggi** et **Francis Dabosi**, présentée par M. Georges Chaudron.

Cette Note concerne l'étude métallographique de la phase initiale de l'oxydation, à l'air ou sous pression réduite, du hafnium Van Arkel. Des lames minces de métal oxydé et des films de HfO , séparés après oxydation, ont été étudiés par microscopie électronique en transmission. Ces examens permettent de préciser les relations d'épitaxie entre l'oxyde et le métal et de caractériser la transformation de HfO_2.

De nombreux travaux ont déjà permis de souligner le rôle primordial des modalités de développement des films d'oxyde au cours des premiers stades de l'oxydation d'un métal vis-à-vis des cinétiques ultérieures du processus. Dans le cas du hafnium, si l'étude des vitesses d'oxydation par mise en œuvre de méthodes physiques diverses (thermogravimétrie en particulier) a déjà fait l'objet de plusieurs publications [(1), (2)], en revanche l'étude métallographique correspondante ne semble pas avoir été effectuée.

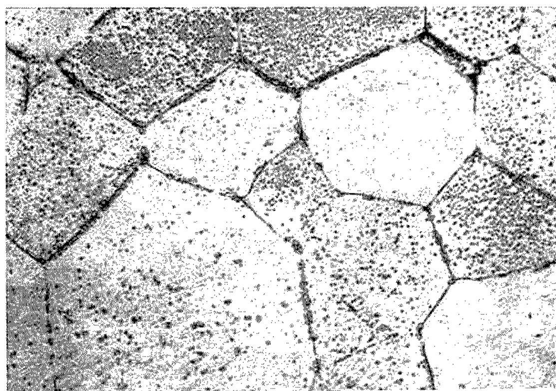


Fig. 1. — Germes d'oxyde formés à 850°C ($P_{O_2} = 10^{-2}$ Torr, $t = 10$ mn). (G × 240.)

La présente Note, consacrée à cet aspect, porte sur l'oxydation de hafnium Van Arkel, dont le zirconium et l'oxygène constituent les impuretés majeures, à des teneurs respectives de 1 % en poids et 200.10^{-6}.

Une première phase de l'étude porte sur l'examen après oxydation d'échantillons massifs de hafnium. A l'aide d'un microscope optique à platine chauffante, nous avons déterminé les conditions de germination de l'oxyde au cours de traitements à 800°C sous pression réduite. L'échantillon se recouvre d'abord d'un film d'oxyde puis des germes apparaissent au terme d'une période d'autant plus courte que la pression est élevée. Cette période dépasse plusieurs heures sous une pression inférieure

à 10^{-3} Torr; elle se réduit en revanche à 1 h 30 mn et quelques minutes, quand la pression prend respectivement les valeurs de 10^{-3} et 10^{-2} Torr.

La figure 1 permet de confirmer, dans le cas du hafnium, l'observation habituelle d'une germination prépondérante à l'aplomb des joints de grain

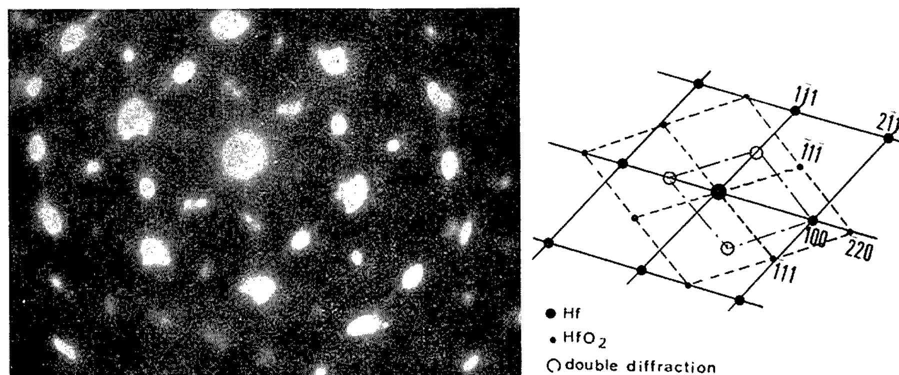


Fig. 2. — Diagramme de diffraction électronique et indexation correspondante. Diagramme obtenu au cours de l'oxydation d'une lame mince de hafnium.

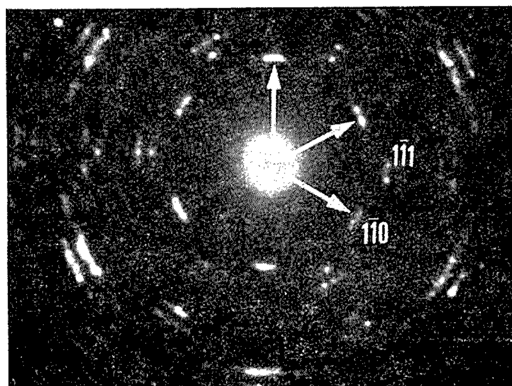


Fig. 3. — Diagramme de diffraction électronique, résultant de la superposition de trois coupes réciproques 110 de HfO_2, obtenu sur un film d'oxyde contenant quelques germes. (G × 30 000.)

du métal : relativement homogène au sein d'un grain donné, la population des germes est, par contre, très variable d'un grain à l'autre. Cette dernière observation est conforme à celles effectuées sur les échantillons oxydés à l'air à 800°C pour des durées variant entre 1 et 5 mn. On remarque en effet une forte anisotropie de croissance de la couche d'oxyde se traduisant par des teintes d'interférences différentes d'un grain de métal à un autre.

Des essais complémentaires sur lames minces de hafnium ont été effectués à 600°C dans l'atmosphère à pression réduite d'un microscope électronique équipé d'un porte-objet chauffant. Ces examens révèlent également une oxydation plus importante au niveau des joints de grains. En revanche, il ne semble pas que les autres défauts présents (dislocations, joints de macle) constituent des sites d'oxydation préférentiels. L'analyse des

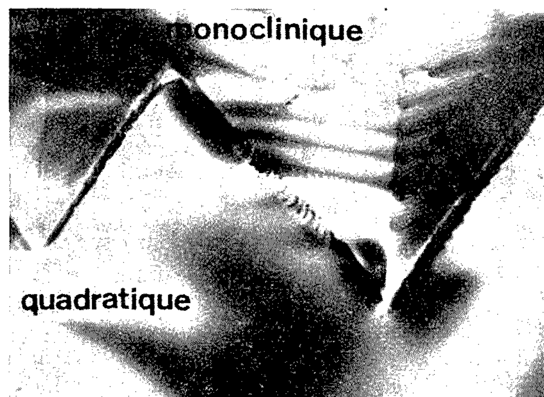


Fig. 4. — Film de HfO_2
montrant les phases monoclinique et quadratique en coexistence.
(G × 30 000.)

diagrammes de diffraction — dont la figure 2 donne un exemple — permet de définir les relations d'épitaxie suivantes :

$$(110)_{HfO_2} \parallel (100)_{Hf},$$
$$[110]_{HfO_2} \parallel [011]_{Hf}$$

l'oxyde formé étant de structure monoclinique.

Afin de mieux caractériser la structure de l'oxyde, les films développés à la surface d'éprouvettes massives ont été séparés par dissolution chimique sélective de la matrice métallique.

Lors de l'oxydation à 850°C sous pression réduite, les plages relatives aux grains à forte densité superficielle de germes se caractérisent par une texture fibreuse d'axe [110]. Dans le cas d'une faible densité de germes, ces derniers sont orientés selon trois directions à 120°C (*fig.* 3). La diffraction sur un germe unique fait apparaître une structure monocristalline (monoclinique).

Pour les traitements d'oxydation à l'air à 800°C, les films formés constituent une réplique positive de la structure du métal. Ceci confirme que l'oxydation du hafnium est contrôlée par la diffusion de l'oxygène à travers l'oxyde [([1]), ([3]), ([4])]. Dans ce cas encore, les joints de grain du métal sont décorés d'un liseré plus épais d'oxyde. Seul HfO_2 de structure monoclinique

est mis en évidence par diffraction électronique. L'oxyde HfO_2 étant non conducteur, les films s'échauffent localement sous le flux électronique, au cours des examens. Il est possible, en augmentant l'intensité du faisceau d'électrons, d'observer la transformation monoclinique-quadratique de l'oxyde HfO_2, très rapide et réversible. Après le retour en phase monoclinique, de nombreuses dislocations, défauts d'empilement et macles sont présents. Il est parfois possible d'obtenir les deux phases en coexistence (*fig.* 4). Bailey ([5]) a démontré dans le cas de la zircone le caractère martensitique de la transformation monoclinique-quadratique. Nos observations permettent de penser qu'il en est de même pour l'oxyde HfO_2.

En résumé, cette étude consacrée aux premiers stades de l'oxydation du hafnium, a permis de montrer que seul l'oxyde de structure monoclinique se forme, à l'air ou sous pression réduite, entre 600 et 850°C et de mettre en évidence les relations d'épitaxie oxyde-métal.

(*) Séance du 13 mars 1972.

([1]) W. W. Smeltzer et M. T. Simnad, *Acta Met.*, 5, 1957, p. 328.
([2]) P. Kofstad et S. Espevik, *J. Less Common Metals*, 12, 1967, p. 328.
([3]) J. Debuigne, *Thèse*, Paris, 1966.
([4]) G. Béranger, *Thèse*, Paris, 1967.
([5]) J. E. Bailey, *Proc. Roy. Soc.*, A, 279, 1964, p. 395.

Laboratoire de Métallurgie physique,
Équipe de Recherche
associée du C. N. R. S. n° 263,
École Nationale Supérieure de Chimie,
118, *route de Narbonne,*
31-*Toulouse, Haute-Garonne.*

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Détermination des coefficients d'hétérodiffusion à dilution infinie de l'étain dans le fer α.* Note (*) de MM. **Daniel Treheux, Daniel Marchive, Jacques Delagrange** et **Pierre Guiraldenq**, présentée par M. André Guinier.

Nous avons étudié l'hétérodiffusion à dilution infinie de l'étain 113 dans le fer α par la méthode de Gruzin. Le passage de la température de Curie ($T_C = 770^\circ C$) s'accompagne d'un écart à la loi d'Arrhénius avec augmentation des coefficients de diffusion dans le domaine paramagnétique. Nous avons comparé nos résultats à ceux connus pour l'autodiffusion et pour l'hétérodiffusion à dilution infinie de divers éléments dans le fer α.

Dans le cadre général d'une étude sur la croissance des composés obtenus sur des couples de diffusion fer-étain, nous avons, pour en comprendre le mécanisme, mesuré les coefficients d'hétérodiffusion à dilution infinie de l'étain dans le fer α.

Nous avons choisi du fer polycristallin à 60.10^{-6} de carbone, recouvert par électrolyse d'une couche mince d'étain 113 à partir d'une solution acide de sulfate stanneux. Les échantillons sont traités sous vide dans des tubes de silice. Les coefficients de diffusion sont déterminés par la méthode de Gruzin ([1]), complétée par un dépouillement sur ordinateur basé sur le principe du lissage polynominal.

La gamme des températures étudiée se situe entre 700 et 900°C pour éviter la diffusion intergranulaire à basse température et le passage $\alpha\,Fe \rightarrow \gamma\,Fe$ (910°C). Les temps de diffusion sont compris entre 2 et 30 jours.

La variation du coefficient en volume D_v de l'étain dans le fer en fonction de $1/T$ ($^\circ K^{-1}$) est porté sur la figure : on remarque un écart à la loi d'Arrhénius au voisinage de la température de Curie (de 760 à 800°C environ). Les deux droites obtenues conduisent aux relations suivantes :

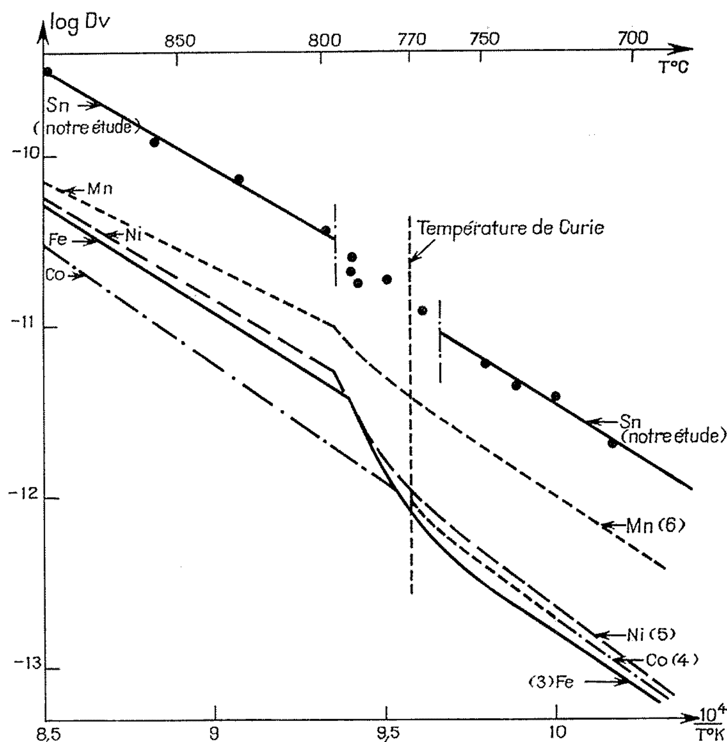
Fer paramagnétique (800 à 910°C) :

$$D_v = 2,4 \exp \frac{-53\,000}{RT} \quad cm^2/s.,$$

Fer ferromagnétique (700 à 760°C) :

$$D_v = 5,4 \exp \frac{-55\,500}{RT} \, cm^2/s.$$

L'énergie d'activation est donc légèrement plus élevée à l'état ferromagnétique qu'à l'état paramagnétique ($\Delta Q \simeq 2,5$ kcal/at-g). Nous retrouvons là un résultat proche de celui de l'autodiffusion du fer [([2]), ([3]), ([4])], de l'hétérodiffusion du nickel ([5]) et du manganèse ([6]) dans



le fer α. La figure et le tableau regroupent les résultats antérieurs, comparés à ceux obtenus ici :

TABLEAU

Traceur	État paramagnétique D_0 (cm²/s)	Q (kcal/at-g)	État ferromagnétique D_0 (cm²/s)	Q (kcal/at-g)	ΔQ (kcal-/at-g)	Références
Fe........	1,9	57,2	2,0	60	2,8	(3)
Ni........	1,3	56,0	1,4	58,7	2,7	(5)
Co (*).....	6,4	61,4	7,2	62,2	0,8	(4)
Mn.......	0,35	52,5	1,5	55,8	3,3	(6)
Sn........	2,4	53	5,4	55,5	2,5	Cette étude

(*) Pour le cobalt, les résultats sont encore trop fragmentaires et demanderaient de nouveaux points expérimentaux.

Nous voyons que l'hétérodiffusion de l'étain dans le fer α est plus rapide que l'autodiffusion du fer ; le facteur de fréquence D_0 est légèrement plus élevé, mais l'énergie d'activation est plus faible.

Cette étude confirme la chute du coefficient d'hétérodiffusion au voisinage du point de Curie : il existe une zone de transition, qui s'étale de 760 à 800°C comme pour [3], [5] et [6] et, pour laquelle, les points expérimentaux sont en général assez dispersés. Il ne semble pas possible de tracer dans ce domaine une courbe précise et le point anguleux habituellement donné par la littérature, toujours situé au-dessus de θ_c — aux environs de 800°C — ne peut, à notre point de vue, se justifier physiquement.

Pour expliquer l'influence des propriétés magnétiques sur la diffusion, Adda et Philibert ont proposé de rattacher l'augmentation d'énergie d'activation dans le domaine ferromagnétique à un accroissement des énergies de formation et de migration des lacunes [7] :

L'énergie de formation doit être augmentée d'un terme dû à l'énergie d'aimantation du fer ferromagnétique, calculé par Hoffmann et coll. [8] par intégration de la chaleur spécifique magnétique dans tout l'intervalle de température. Cette énergie varie de façon continue, mais son évolution n'est importante que dans la zone 750-800°C, qui correspond à la transition observée en diffusion.

Le calcul de la variation maximale de l'énergie d'aimantation conduit à 1,9 kcal/at-g. Pour retrouver l'écart d'énergie d'activation ΔQ, égal à 2,7 kcal/at-g environ (abstraction faite du cobalt), il faudrait tenir compte en particulier du changement d'énergie de migration des lacunes et de la variation des propriétés élastiques correspondant à l'ordre magnétique [6].

Pour l'étain, malgré de grandes différences électroniques et stériques avec le fer, on retrouve ici un effet marqué du point de Curie sur la diffusion. L'augmentation des coefficients de diffusion du domaine ferromagnétique au domaine paramagnétique est systématique et indépendante de l'élément qui diffuse. Mais il semble que l'effet soit d'autant plus faible que cet élément est plus éloigné du fer dans la classification périodique.

(*) Séance du 6 mars 1972.

[1] P. L. Gruzin, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 86, 1952, p. 289.

[2] R. J. Borg et C. E. Birchenall, *Trans. A. I. M. E.*, 218, 1960, p. 980.

[3] F. S. Buffington, K. Hirano et M. Cohen, *Acta Met.*, 9, 1961, p. 434.

[4] D. W. James et G. M. Leak, *Phil. Mag.*, 14, 1966, p. 701.

[5] K. Hirano, B. L. Averbach et M. Cohen, *Acta Met.*, 9, 1961, p. 440.

[6] K. Nohara et K. Hirano, *Trans. Iron Steel Ins. Jap. Proc. I.C.S.T.I.S.*, 1970, Sect. 6, p. 1267.

[7] Y. Adda et J. Philibert, *La diffusion dans les solides*, Presses Universitaires de France, 1966, p. 552.

[8] J. A. Hoffman, A. Paskin, K. J. Tauer et R. J. Weiss, *J. Phys. Chem. Solids*, 1, 1956, p. 54.

Laboratoire de Métallurgie physique,
École Centrale de Lyon,
B. P. n° 17,
69-*Écully, Rhône.*

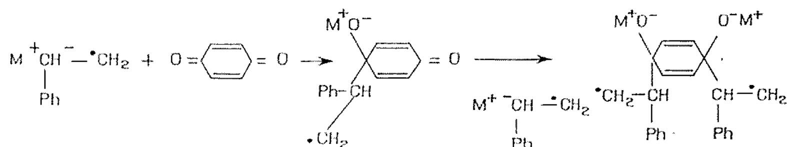
CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude de l'influence de la benzoquinone sur la copolymérisation du styrène et du méthacrylate de méthyle amorcée par le calcium.* Note (*) de MM. **Claude Mathis** et **Bernard François**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons étudié l'influence de la présence de benzoquinone sur la polymérisation d'un mélange équimoléculaire de styrène et de méthacrylate de méthyle, amorcée par du calcium divisé, en milieu toluénique. Les résultats obtenus confirment l'hypothèse d'un double mécanisme anionique et radicalaire, lors des polymérisations amorcées par les métaux alcalino-terreux.

Dans de précédents articles nous avons présenté des résultats expérimentaux qui nous ont permis de préciser le mécanisme des polymérisations amorcées par les métaux alcalino-terreux. En particulier, la teneur relativement importante en styrène dans les polymères obtenus lors de la copolymérisation d'un mélange de styrène et de méthacrylate de méthyle (MMA), amorcée par ces métaux, nous a conduits à émettre l'hypothèse d'un double mécanisme, à la fois anionique et radicalaire. Le transfert d'un électron du métal au monomère conduit à un ion radical selon un mécanisme classique; toutefois après addition de nouvelles molécules de monomère nous sommes en présence d'une chaîne dont l'une des extrémités réactives, de type anionique, resterait pendant un certain temps liée au métal, tandis que l'autre extrémité, de nature radicalaire, aurait un temps de vie suffisant pour propager une polymérisation de ce type. Les obstacles à une recombinaison rapide des radicaux, telle qu'elle existe dans le cas d'un amorçage par transfert d'électron en phase homogène, seraient essentiellement la très faible concentration en sites actifs et la faible mobilité de ces radicaux liés à une chaîne elle-même fixée au métal par son autre extrémité.

Un mécanisme voisin a déjà été proposé par différents auteurs dans le cas de l'amorçage par le lithium métallique [([1]), ([2])].

Smets a apporté des arguments en faveur de ce mécanisme en étudiant l'influence de la benzoquinone sur la copolymérisation du styrène et du MMA par le lithium. En se basant sur les travaux de Crawford ([3]) il admet que la réactivité de ce composé est plus grande vis-à-vis des extrémités anioniques que vis-à-vis des radicaux. La réaction avec les anions se déroulerait selon le schéma suivant :



Smets montre que l'addition de benzoquinone à la polymérisation de mélanges de styrène et de MMA amorcée par le lithium provoque une augmentation de la teneur en styrène dans les produits de la réaction. Or l'on sait que le styrène ne peut provenir que d'une polymérisation de type radicalaire. Il interprète donc ce résultat comme une preuve de l'existence simultanée d'une polymérisation anionique, fortement inhibée par la benzoquinone et d'une polymérisation radicalaire relativement moins ralentie.

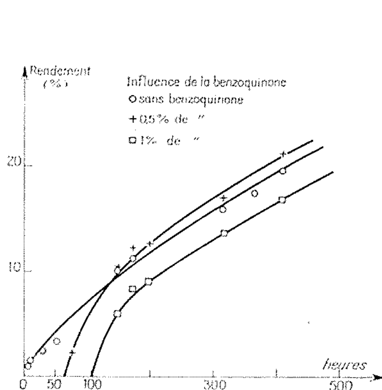


Fig. 1

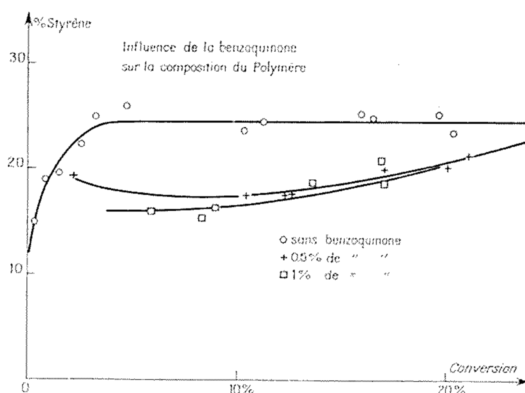


Fig. 2

Fig. 1. — Influence de la benzoquinone sur la vitesse de polymérisation d'un mélange équimoléculaire de styrène et de méthacrylate de méthyle amorcée par du calcium divisé.

Fig. 2. — Influence de la benzoquinone sur la composition des polymères dans le cas d'un amorçage par le calcium en milieu toluénique d'un mélange équimoléculaire de styrène et de méthacrylate de méthyle.

Nous avons étudié, dans un but semblable, l'influence de la benzoquinone sur la copolymérisation du styrène et du méthacrylate de méthyle amorcée par le calcium, à température ordinaire dans le toluène. Le toluène a été choisi à cause de la plus forte proportion de styrène présente dans les produits de réaction, en milieu non polaire ([5]). La technique de polymérisation a déjà été décrite par ailleurs ([4]).

Nous avons suivi pour trois essais, dont un essai témoin, la vitesse de copolymérisation ainsi que la composition des produits formés en présence de benzoquinone. Des prises d'échantillons sont effectuées à intervalles réguliers. Le polymère est précipité, séché et pesé. Il est ensuite analysé per spectrographie infrarouge.

La figure 1 représente l'évolution du rendement en fonction du temps.

Pour trois copolymérisations d'un mélange équimoléculaire de styrène et de MMA, la première ne contient pas de benzoquinone, la deuxième

en contient 0,5 % par rapport au monomère et la troisième 1 %. On remarque que la benzoquinone retarde le début de la polymérisation d'une durée sensiblement proportionnelle à sa concentration. La polymérisation débute ensuite avec une vitesse plus grande que celle de l'essai témoin puis se ralentit en prenant une allure sensiblement identique.

La composition des produits formés en fonction du taux de conversion est reportée sur la figure 2. On constate que la teneur en styrène diminue en présence de benzoquinone par rapport à l'essai témoin. Elle passe d'une valeur moyenne de 25 % à une valeur de l'ordre de 17 % pour un rendement en polymère de 10 %. Par ailleurs, les résultats sont sensiblement identiques pour des concentrations en benzoquinone variant du simple au double.

Nous interprétons ces résultats en admettant que dans un premier temps la concentration en benzoquinone est suffisante pour inhiber entièrement la polymérisation, tant anionique que radicalaire. Le benzoquinone est progressivement consommée par suite de ces réactions d'inhibition ainsi probablement que par réaction directe avec le métal. Ceci explique que le retard du début de polymérisation soit sensiblement proportionnel à la quantité de benzoquinone. Ces réactions se traduisent de façon visible par un affaiblissement progressif de la couleur jaune de la benzoquinone dans le milieu réactionnel. Quand la concentration en benzoquinone est devenue suffisamment faible la propagation peut alors avoir lieu. L'abaissement de la teneur en styrène dans les produits de réaction montre toutefois que l'inhibition du mécanisme radicalaire est plus importante que celle du mécanisme anionique, contrairement à ce qui a été montré dans le cas du lithium, en milieu THF. Il est vraisemblable qu'en milieu non polaire la réaction de la benzoquinone sur l'extrémité carbanionique est plus lente, alors que sa réactivité vis-à-vis des radicaux n'est que peu affectée par la polarité du milieu. Il est par ailleurs vraisemblable qu'au début de la croissance de la chaîne le cation alcalino-terreux reste fixé dans le réseau métallique. De ce fait, compte tenu du faible taux de dissociation des paires d'ions dans ces conditions, l'extrémité carbanionique devient moins accessible, l'extrémité radicalaire restant libre.

Toutefois une deuxième hypothèse ne peut être rejetée : le fait que le maximum atteint par la vitesse de polymérisation soit plus grand lors des expériences faites en présence de benzoquinone peut être expliqué par l'évolution progressive de la surface métallique soumise à une intense agitation. Par ailleurs, les traces d'impuretés présentes au début de l'expérience ont été détruites par le métal lorsque l'effet inhibiteur de la benzoquinone devient plus faible, alors que dans l'essai témoin ces impuretés sont encore présentes au moment où la polymérisation commence, et détruisent donc une partie des extrémités actives. Il faut remarquer que ces impuretés, essentiellement des traces d'eau provenant des parois en verre, détruisent préférentiellement les extrémités anioniques et devraient

donc augmenter la proportion en styrène dans les produits de la polymérisation, ce qui correspond à nos résultats expérimentaux.

En conclusion, il apparaît que les résultats obtenus en étudiant l'influence de la benzoquinone sur la copolymérisation d'un mélange équimoléculaire de styrène et de MMA amorcée par le calcium, en milieu non polaire, peuvent être interprétés dans le cadre du double mécanisme anionique et radicalaire que nous avons proposé pour les polymérisations amorcées par les métaux alcalino-terreux.

(*) Séance du 21 février 1972.

(1) K. F. O'Driscoll et A. V. Tobolsky, *J. Polymer. Sci.*, 37, 1959, p. 363.
(2) S. Pluymers et G. Smets, *Makromol. Chem.*, 88, 1965, p. 29.
(3) M. Crawford, M. Lumpkin et M. Donald, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 4087.
(4) P. Maleki et B. François, *Makromol. Chem.* (sous presse).
(5) Cl. Mathis et B. François, *Makromol. Chem.* (sous presse).

Centre de Recherches
sur les Macromolécules,
C. N. R. S.,
6, *rue Boussingault*, 67-*Strasbourg*,
Bas-Rhin.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Mise en évidence dans l'aluminium de haute pureté de germes de recristallisation formés par la transformation de Rowland.* Note (*) de Mme **Alice Le Lann**, présentée par M. Georges Chaudron.

A partir d'un certain taux de déformation plastique appelé écrouissage de germination ([1]), une matrice monocristalline est susceptible de recristalliser au cours d'un traitement thermique, c'est-à-dire que des cristaux d'orientation très différente de celle de la matrice peuvent apparaître et se développer. La valeur de l'écrouissage critique de germination varie fortement en fonction de l'orientation de l'axe de déformation mais on ignore comment la formation d'un germe peut être reliée au processus de déformation. On est gêné dans cette recherche par le fait que les techniques expérimentales ne permettent pas de déterminer l'orientation d'un germe avant que celui-ci n'ait effectué une certaine croissance. Il est donc difficile de déterminer avec certitude si l'orientation d'un nouveau cristal résulte d'un processus de « croissance orientée » (croissance préférentielle de certaines orientations) ou de « germination orientée » (orientation déterminée par la possibilité de formation de certains germes ([2]). Actuellement seule l'hypothèse de la croissance orientée a été vérifiée expérimentalement ([3]); mais on peut penser qu'elle n'exclut pas celle d'une « germination orientée » bien que celle-ci soit très discutée.

En 1954, Rowland supposa que la formation de germes pouvait résulter d'un processus de déformation analogue à un maclage mécanique ([4]) : la transformation de Rowland fut jugée correcte d'un point de vue géométrique mais improbable d'un point de vue énergétique ([2]). Burgers et Verbraak ([5]) tentèrent cependant d'expliquer la texture cubique de recristallisation du cuivre laminé par la transformation inverse de celle de Rowland; mais ils ne purent apporter de preuves expérimentales indiscutables à l'appui de leurs hypothèses.

Nous présenterons ici des résultats expérimentaux dont la coïncidence avec ceux prévus par la transformation de Rowland est remarquable, après avoir précisé les conditions particulières qui ont permis de les obtenir.

Nous avons réalisé des expériences permettant d'établir sans ambiguïté les relations d'orientations entre une matrice monocristalline déformée et les nouveaux cristaux qui apparaissent. Les échantillons sont des monocristaux d'aluminium de haute pureté purifié par zone fondue. La déformation est effectuée par traction à la température de l'azote liquide. L'orientation initiale de l'axe de traction située au centre du triangle stéréographique correspond à un écrouissage de germination élevé. Des diagrammes de rayons X réalisés sur la matrice déformée montrent qu'après

un allongement de l'échantillon de 50 %, l'orientation initiale est pratiquement conservée et que les plans cristallographiques sont très peu déformés Après un réchauffement de l'échantillon à la température ambiante, on voit apparaître de nouvelles orientations; le développement de ces cristaux aux dépens de la matrice est assez lent pour que l'on puisse obtenir sur le même diagramme l'orientation des germes et celle de la matrice déformée.

Nous présentons dans cette Note l'orientation de trois nouveaux grains (B, C, D) apparus dans le même échantillon. Sur les projections stéréographiques (*fig.* 1, 2 et 3), les zones relatives à la matrice déformée sont figurées par une bande dont la largeur angulaire correspond à la dispersion observée sur les diagrammes de Laue. Sur la figure 1, on remarque la coïncidence de trois axes de type ⟨ 100 ⟩ de la matrice avec trois axes de type ⟨ 110 ⟩, ⟨ 111 ⟩ et ⟨ 112 ⟩ du cristal C. Le plan { 111 } voisin de la surface de l'échantillon est remplacé par un plan { 100 }. Dans l'orientation des grains B et D (*fig.* 2 et 3), ce plan { 111 } de la matrice est remplacé par un plan { 110 }. Dans ce cas les relations de coïncidence entre trois axes trirectangulaires de la matrice et du cristal sont les suivantes :

Matrice		Nouveau grain
⟨ 110 ⟩	→	⟨ 111 ⟩
⟨ 111 ⟩	→	⟨ 110 ⟩
⟨ 112 ⟩	→	⟨ 112 ⟩

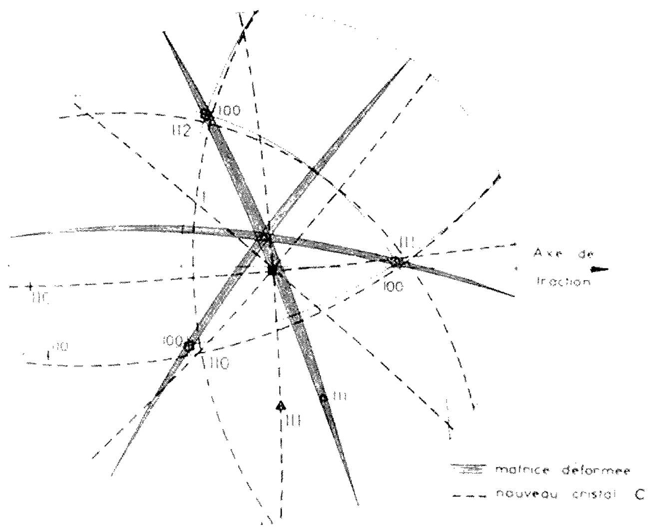
Le modèle géométrique (*fig.* 4) construit par Rowland en 1954 [4] est un octaèdre déformable à l'intérieur duquel des billes d'acier figurent l'empilement c. f. c. des atomes; les parois transparentes du modèle permettent d'observer l'arrangement des billes, de type { 111 } selon les côtés de la pyramide et de type {100} dans le plan de base. Par compression progressive de l'octaèdre suivant une diagonale ⟨ 100 ⟩ de la base, on peut provoquer le réarrangement des billes en deux tétraèdres adjacents par une face { 111 }. Cette transformation se traduit par les relations cristallographiques suivantes :

Octaèdre		Tétraèdre
⟨ 100 ⟩	→	⟨ 111 ⟩
⟨ 010 ⟩	→	⟨ 110 ⟩
⟨ 001 ⟩	→	⟨ 112 ⟩

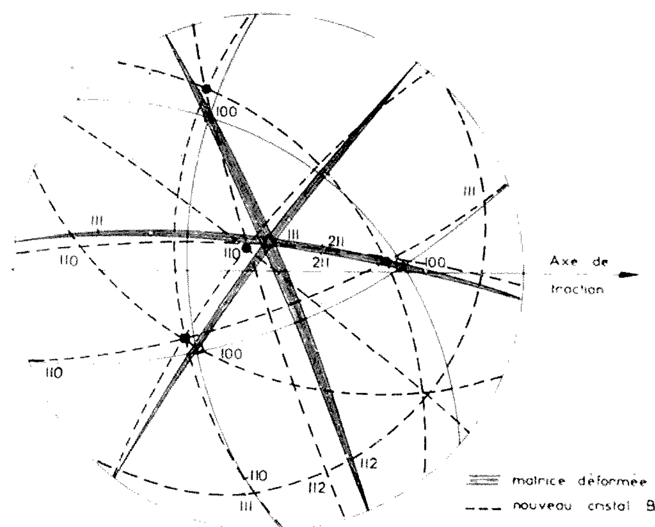
L'arrangement des billes selon les parois du modèle reste de type { 111 } au cours de la transformation.

On ne peut qu'être frappé par la coïncidence entre ces relations d'orientations et celles que présentent la matrice et le grain C. La formation du cristal C pourrait donc être considérée comme une première preuve expérimentale de l'existence de la transformation de Rowland.

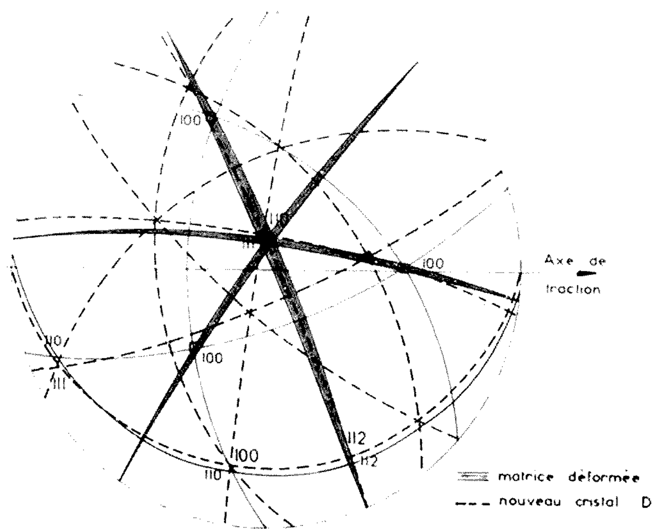
Pour expliquer les orientations des grains B et D nous avons utilisé un modèle inspiré de celui de Rowland. Il est limité au volume PQSV



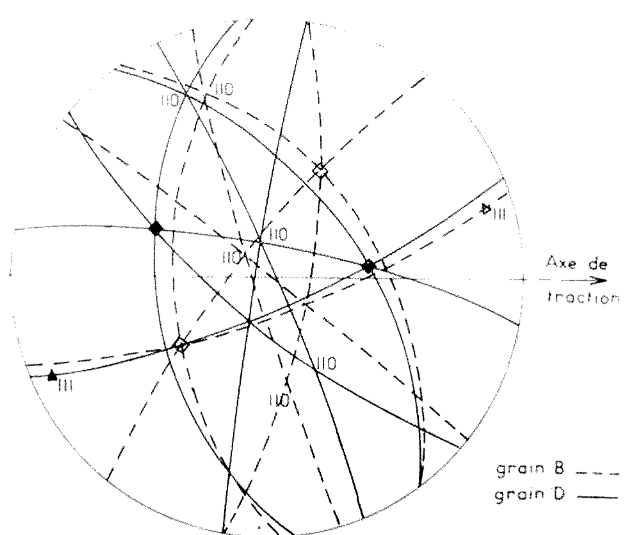
1



2



3



6

Mme ALICE LE LANN

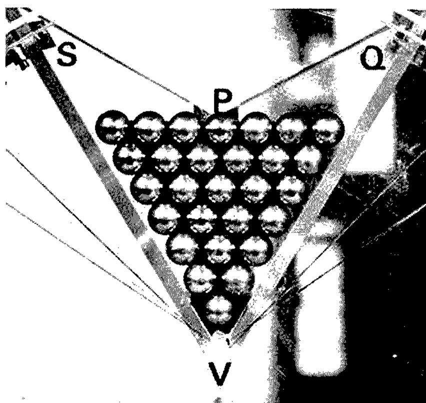


Fig 5, 1

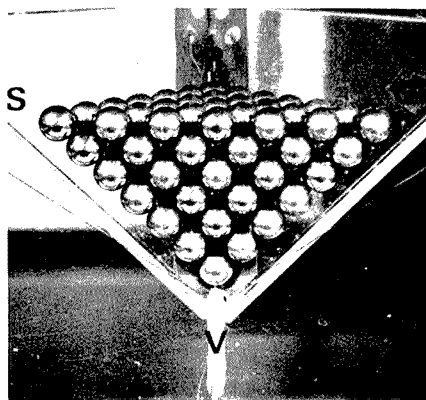


Fig. 5, 2

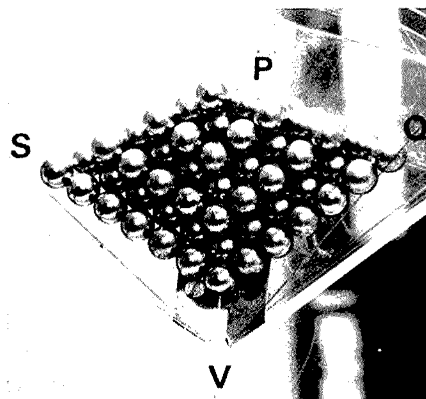


Fig. 5, 3

et se compose de deux parois mobiles PSV et PQV et d'une paroi fixe QSV. Dans la position (1, *fig.* 5) les billes forment un tétraèdre PSQV. On déforme le modèle par une traction suivant SQ jusqu'à l'obtention d'un volume octaédrique (2, *fig.* 5). Ceci entraîne le réarrangement des billes par un processus inverse de la transformation de Rowland. Si l'on continue la déformation dans le même sens, on aboutit en (3, *fig.* 5) à deux demi-tétraèdres en macle. Le processus de déformation est dans ce cas une trans-

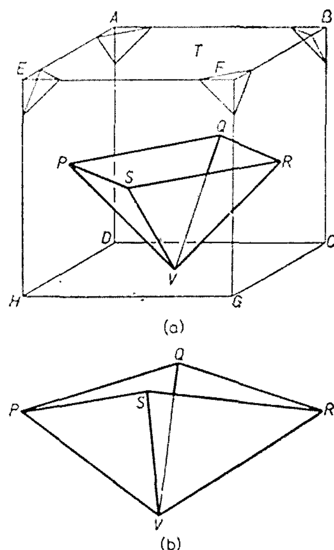


Fig. 4

formation de Rowland appliquée suivant la deuxième diagonale de l'octaèdre car la traction suivant SQ équivaut à une compression suivant PR. Au cours de la transformation totale l'arrangement des billes dans les plans PSV et PQV reste de type {111}. Dans le plan SQV on assiste à la transformation :

$$\{111\} \rightarrow \{100\} \rightarrow \{110\}.$$

Elle correspond aux relations cristallographiques suivantes entre trièdres trirectangles :

(1)		(2)		(3)
⟨111⟩	→	⟨100⟩	→	⟨110⟩
⟨110⟩	→	⟨100⟩	→	⟨111⟩
⟨112⟩	→	⟨100⟩	→	⟨112⟩

On voit encore que les orientations des grains B et D coïncident avec celles résultant d'une double transformation de Rowland. On remarquera en outre, en superposant les orientations B et D (*fig.* 6) qu'elles sont approxi-

mativement en macle. Ces deux cristaux étant éloignés l'un de l'autre, il est possible que la légère désorientation de B par rapport à l'orientation théorique soit apparue au cours de la croissance. Le plan de macle { 111 } est bien pour chaque grain le transformé d'un plan { 110 } de la matrice ainsi que le prévoit le modèle de la double transformation de Rowland.

Nous avons donc montré que l'orientation de cristaux qui se sont développés dans une matrice monocristalline dont la texture de déformation à la température de l'azote liquide était semblable à la texture de départ, pouvait être expliquée au moyen de la transformation de Rowland. Il est certain que le modèle de Rowland n'est qu'une simple description des déplacements des atomes et qu'il conviendrait maintenant de déterminer les mécanismes physiques auxquels ils correspondent.

(*) Séance du 6 mars 1972.

(1) A. Hamelin et C. Roux, *Rev. Met.*, 60, 1963; A. Hamelin et J. Montuelle, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1996.

(2) P. A. Beck et Hsun Hu, *Recrystallization, Grain Groth and Textures*, Seminar of A. S. M., 1965, p. 393.

(3) P. A. Beck et Hsun Hu, *Recrystallization, Grain Groth and Textures*, Seminar of A. S. M., 1965, p. 408 ; M. N. Parthasarathi et P. A. Beck, *Trans. A. I. M. E.*, 221, 1961, p. 831.

(4) P. R. Rowland, *J. Inst. Metals*, 83, 1954-1955, p. 455.

(5) W. G. Burgers et C. A. Verbraak, *Acta Met.*, 5, 1957, p. 765; C. A. Verbraak, *Acta Met.*, 6, 1958, p. 580 et 8, 1960, p. 65; *Thèse*,, Delft, 1959.

Centre d'Études de Chimie métallurgique du C. N. R. S., 15, rue Georges-Urbain, 94-Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.

CRISTALLOCHIMIE. — *Sur les borocarbures de dysprosium.*
Note (*) de MM. **Josef Bauer** et **Jean Debuigne**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le système ternaire dysprosium-bore-carbone a été étudié à l'aide de la diffraction des rayonsX et de la métallographie sur des échantillons trempés après fusion. L'existence des phases DyB_2C_2, DyB_2C, DyBC et Dy_2BC_2 a été prouvée. La structure des trois premières phases et celle des phases YB_3C_2, YB_2C et YBC sont isotypes. Une maille est proposée pour Dy_2BC_2.

Les produits de départ [1] sous forme de poudres, ont été pastillés à froid en cylindres de diamètre 5 mm et de masse approximative 0,3 g. La fusion, sous argon purifié, a été obtenue par induction de courant de haute fréquence. Le refroidissement très rapide sur nacelle en cuivre refroidie fournit des échantillons trempés, noirs et fragiles; ces produits sont examinés à l'aide de la diffraction des rayons X et de la micrographie.

La phase $Dy\,B_2\,C_2$ a déjà été décrite par Smith et Gilles [2]. Le diagramme Debye-Scherrer correspondant a été indexé sur la base d'une maille quadratique primitive. Les paramètres mesurés par nous sont en excellent accord avec ceux donnés par Smith et Gilles; ils sont reportés dans le tableau.

Tableau

DyB_2C_2	Smith et Gilles	Présent travail
a (Å)	3,782	3,781
c (Å)	3,560	3,559 (1/2 × 7,118)
c/a	0,941	0,941

Étant donné qu'une distribution statistique des atomes de bore et de carbone s'avère peu probable [3], nous avons été amenés, comme pour YB_2C_2 [4] à doubler l'axe c et à proposer le groupe spatial $D_{2d}^{2} - P\bar{4}2c$. Les atomes occupent alors les positions suivantes :

2 Dy en 2 c,	0, 0, 0; 0, 0, 1/2
4 B en 4 i,	$x = 0,232$
4 C en 4 h,	$x = 0,168$

L'arrangement ordonné des atomes de bore et de carbone constitue un empilement de feuillets plans composés d'hétérocycles losangés et octogonaux. Les feuillets plans successifs se déduisent les uns des autres par rotation de 90° selon la figure 1. Les atomes métalliques sont situés entre ces feuillets plans.

La figure 4 est une micrographie en lumière polarisée d'un échantillon trempé dont le point figuratif se situe dans le domaine triphasé DyB_2C_2, DyB_2C, DyBC. La phase DyB_2C_2 apparaît sous forme d'aiguilles claires optiquement inactives, la phase DyB_2C sous forme de petits cristaux et la phase DyBC sous forme de grandes inclusions polycristallines mâclées.

La phase DyB_2C est analogue à la phase YB_2C [4]. Les paramètres sont :

$$a = 6{,}800 \text{ Å},$$
$$b = 7{,}445 \text{ Å},$$
$$c/a = 1{,}095.$$

Dans le groupe d'espace D_{4h}^{13} — P $4_2/mbc$, les atomes occupent les positions suivantes :

8 Dy	en 8 *g*,	$x = 0{,}313$	
8 B_I	en 8 *h*,	$x = 0{,}095$;	$y = 0{,}595$
8 B_{II}	en 8 *h*,	$x = 0{,}140$;	$y = 0{,}035$
8 C	en 8 *h*,	$x = 0{,}456$;	$y = 0{,}322$

Les intensités calculées en adoptant les positions précédentes sont en bon accord avec les intensités observées.

L'arrangement ordonné des atomes de bore et de carbone constitue un empilement de feuillets plans composés d'hétérocycles losangés et heptagonaux. Les feuillets plans successifs se déduisent les uns des autres par rotation de 90° selon la figure 2. Le réseau des atomes métalliques est construit selon un arrangement de « cubes » et de prismes droits à base triangle. Dans les « cubes » on retrouve un élément de construction analogue à ceux de la phase DyB_2C_2 et dans les prismes droits à base triangle, un élément de construction analogue à ceux de la phase DyB_2. Ainsi peut-on écrire d'un point de vue topochimique :

$$DyB_2C = \frac{1}{2}(DyB_2 + DyB_2C_2).$$

La figure 5 est une micrographie en lumière polarisée d'un échantillon de DyB_2C recuit sous ultra-vide pendant 10 jours à 1000°C.

Explication des Planches

Planche I

Fig. 1. — Structure cristalline du DyB_2C_2.

Fig. 2. — Structure cristalline du DyB_2C.

Fig. 3. — Structure cristalline du DyBC.

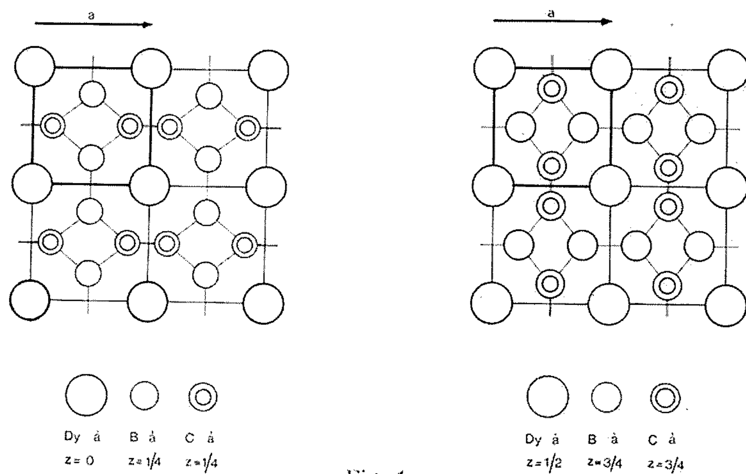


Fig. 1

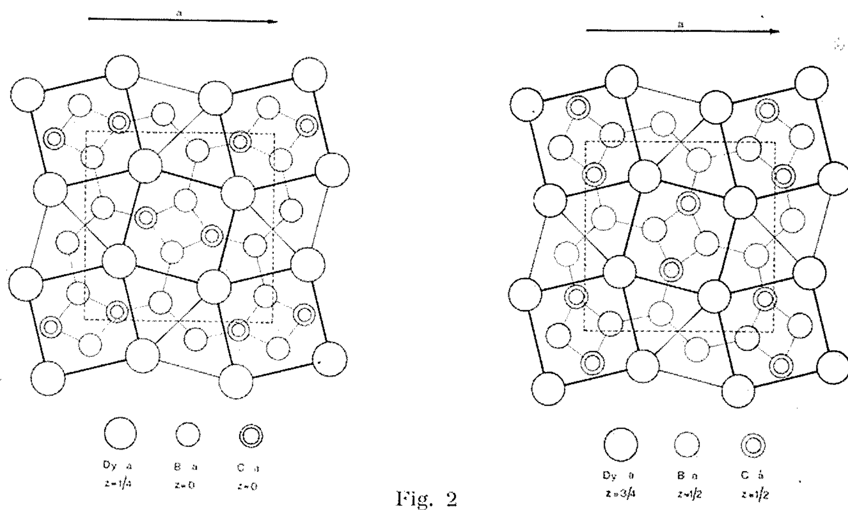


Fig. 2

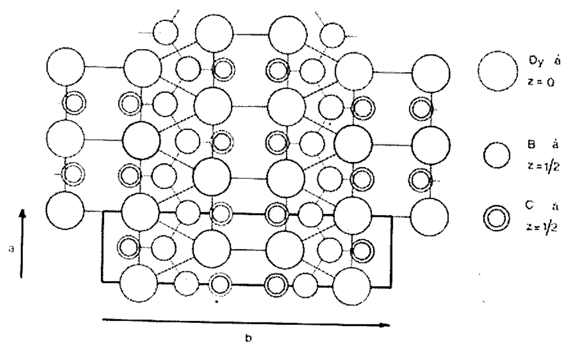


Fig. 3



Fig. 4

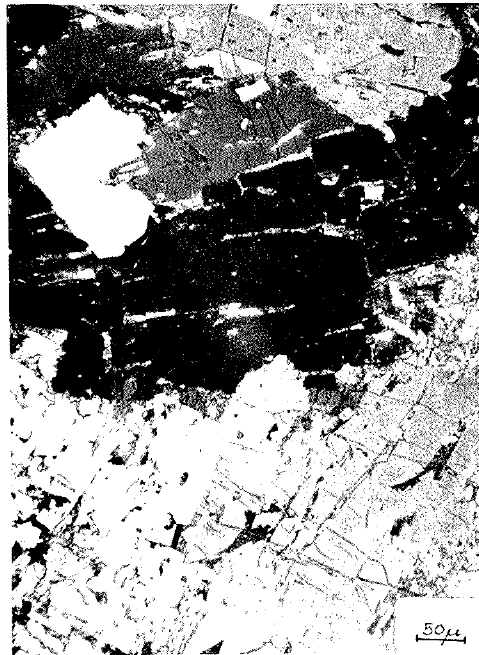


Fig. 5



Fig. 6



Fig. 7

Planche II

Fig. 4. — Micrographie en lumière polarisée d'un échantillon du domaine triphasé $DyB_2C_2 + DyB_2C + DyBC$.

Fig. 5. — Micrographie en lumière polarisée du DyB_2C.

Fig. 6. — Micrographie en lumière polarisée du DyBC.

Fig. 7. — Micrographie en lumière polarisée du Dy_2BC_2.

La phase DyBC est analogue à la phase YBC. Les paramètres sont :

$$a = 3,384 \text{ Å},$$
$$b = 13,727 \text{ Å},$$
$$c = 3,647 \text{ Å}.$$

Dans le groupe d'espace D_{2h}^{19} — C *mmm*, les positions des atomes sont :

4 Dy en 4 *i*, $y = 0,135$
4 B en 4 *j*, $y = 0,711$
4 C en 4 *j*, $y = 0,591$

Dans cette structure, représentée sur la figure 3, nous retrouvons les éléments de construction du réseau métallique, cubes et prismes à base triangle, tandis que le réseau plan des atomes non métalliques ne peut s'établir à cause d'un manque d'atomes. Les atomes de bore et de carbone s'arrangent alors en chaînes en zig-zag planes et branchées. Un élément de construction similaire se retrouve par exemple dans Mo_2BC [5] et UBC [6].

Une micrographie en lumière polarisée d'un échantillon de DyBC est reproduite par la figure 6.

Dans leur étude du système Gd-B-C, Smith et Gilles [2] ont repéré une phase notée par ces auteurs $Gd_{0,30}$-$B_{0,40}$-$C_{0,30}$ dont la composition est très proche de celle des phases YBC et DyBC. Nous avons synthétisé cette phase à base de gadolinium par la méthode exposée précédemment. Selon nos prévisions, cette phase est isotype de YBC et de DyBC; nous proposons donc la formule GdBC. Les paramètres mesurés sont :

$$a = 3,456 \text{ Å},$$
$$b = 13,796 \text{ Å},$$
$$c = 3,697 \text{ Å}.$$

Les intensités calculées sur la base des positions atomiques dans YBC et DyBC sont en bon accord avec les intensités observées.

La phase Dy_2BC_2 *ou* $DyB_{0,5}C$ est obtenue sous forme d'échantillon homogène de composition Dy 40 %, B 20 %, C 40 %, en atomes. L'indexa-

tion du diagramme Debye-Scherrer se fait sur la base d'une maille quadratique pseudo-cubique de paramètre :

$$a = 3,598 \text{ Å},$$
$$c = 10,794 \text{ Å},$$
$$c/a = 3,00$$

Une micrographie de cette phase est donnée en figure 7. Une étude sur monocristal est en cours.

(*) Séance du 6 mars 1972.

(1) Dy à 99,9 % fourni par « Cacermet » ; B à 99,999 % fourni par « Serlabo » ; C à 99,999 % fourni par « Le Carbone Lorraine ».

(2) P. K. Smith et P. W. Gilles, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29, 1967, p. 375.

(3) J. Bauer, *Thèse*, Université de Vienne, 1971.

(4) J. Bauer et H. Nowotny, *Monats. Chemie*, 102, 1971, p. 1129-1145.

(5) W. Jeitshko, H. Nowotny et F. Benesovsky, *Monats. Chemie*, 94, 1963, p. 565.

(6) L. Toth, H. Nowotny, F. Benesovsky et E. Rudy, *Monats. Chemie*, 92, 1961, p. 794.

Laboratoire de Métallurgie,
Département
de Chimie-Métallurgie
de l'I. N. S. A. de Rennes,
35031-Rennes-Cedex,
Ille-et-Vilaine.

CRISTALLOCHIMIE. — *Observation au microscope électronique à balayage de l'hydratation initiale en milieu basique du laitier granulé de haut fourneau.* Note (*) de MM. **Roger Dron** et **Philippe Petit**, présentée par M. Jean Wyart.

La microscopie électronique à balayage a permis de mettre en évidence des formations cristallines qui apparaissent lors de l'hydratation initiale du laitier granulé et qui semblent être à l'origine de la prise de ce matériau. On constate qu'elles se développent à partir des microfissures des grains.

Le laitier de haut fourneau est valorisé par un traitement de trempe à l'eau (granulation) qui lui confère des propriétés hydrauliques liées à l'état vitreux qui en résulte. Le laitier granulé est employé pour la confection des assises de chaussées. Il entre également dans la composition de certains ciments.

La prise de ce matériau, constitué en majeure partie de chaux, de silice et d'alumine, nécessite l'adjonction de faibles quantités d'un activant basique (soude, chaux ou silicates alcalins) dont le rôle serait notamment d'assurer un pH suffisamment élevé pour faire passer l'alumine en solution dans l'eau de gâchoge ([1]).

De nombreux auteurs se sont interrogés sur la nature des liaisons qui prennent naissance dans le processus de prise.

D'Ans et Eick ([2]) ont proposé une théorie de l'activation alcaline selon laquelle la prise serait liée à la formation d'un aluminate tétracalcique hydraté de formule $4\ CaO,\ Al_2O_3,\ 13\ H_2O$. Schwiete et coll. ([3]) ont montré que le principal produit d'hydratation de verres synthétiques de composition voisine de celle des laitiers est la gehlénite hydratée $2\ CaO,\ Al_2O_3,\ SiO_2,\ 8\ H_2O$.

La microscopie électronique à balayage utilisée par A. Le Roux pour l'étude de la cohésion de la craie ([4]) confirme l'existence de cristaux, apparus au cours de la prise, et permet de voir comment ils assurent la liaison par formation de véritables ponts. Elle donne d'autre part une information précieuse sur le mécanisme physicochimique de leur germination et de leur croissance.

Afin de rendre les observations intelligibles, nous avons été amenés à expérimenter une technique particulière de préparation des échantillons, qui permet de distinguer sans ambiguïté les néoformations des grains de laitiers originels.

Elle consiste à utiliser des grains calibrés entre 125 et 500 μm par un tamisage approprié suivi d'un lavage à l'eau, de façon à éliminer les plus

fines particules, qui rempliraient les interstices entre les grains de plus grande dimension et masqueraient les cristaux que l'on désire observer.

La poudre séchée est introduite dans un tube cylindrique en plexiglass contenant une solution normale de soude, en prenant soin que le sédiment n'affleure pas tout à fait le niveau du liquide. Le tube, fermé, est conservé une semaine pendant laquelle la prise se développe. Après démoulage, on obtient un cylindre présentant une certaine cohésion. La grande porosité résultant du calibrage des grains permet d'effectuer un lavage par succion d'eau à travers la masse, afin d'éliminer la soude.

Les observations sont faites sur une cassure que l'on métallise sous vide à l'or-palladium. L'épaisseur de métallisation est de l'ordre de 100 Å.

Nous présentons ci-contre les vues les plus significatives. Le cliché 1 montre l'aspect de deux grains contigus. On voit qu'ils sont parsemés de cristaux lamellaires, implantés presque perpendiculairement à la surface des grains, et de dimension pratiquement uniforme de l'ordre de 50 μm.

On peut distinguer deux types de formations cristallines : le type A est constitué de monocristaux isolés, plans, présentant un faciès hexagonal presque parfait; le type B est formé de feuillets multiples, légèrement gauches.

Ce cliché montre de façon nette que la liaison matérielle entre les grains est assurée par une de ces formations cristallines (ici de type B), que l'on peut voir en détail sur le cliché 2.

Les clichés 3 et 4 représentent des formations typiques respectivement du type A et du type B. On remarquera que dans les deux cas la croissance des cristaux s'est faite en partant des microfissures du grain initial. Il est très vraisemblable que c'est là que s'est produite la germination.

De tels cristaux ne peuvent, de toute évidence, s'être développés que par apport de leurs éléments constitutifs par l'intermédiaire de la solution dans laquelle ils baignent pendant la prise. Leur implantation extérieure au grain et leur faciès sont incompatibles avec un processus d'hydratation *in situ* du laitier originel. Cette observation apporte donc un argument en faveur de la théorie de Le Chatelier appliquée à la prise du laitier, selon laquelle les éléments du liant anhydre passent en solution pour ensuite cristalliser sous forme d'hydrates.

Explication de la planche

Cliché 1. — Vue de deux grains contigus. (G × 200.)

Cliché 2. — Pont cristallin entre deux grains. (G × 1000.)

Cliché 3. — Formation de type A. (G × 1000.)

Cliché 4. — Formation de type B. (G × 1000.)

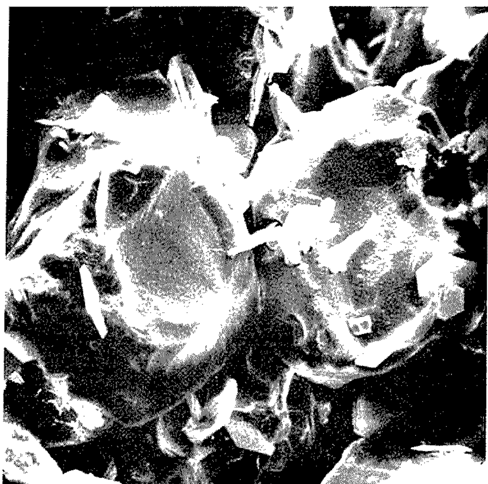


Fig. 1



Fig. 2

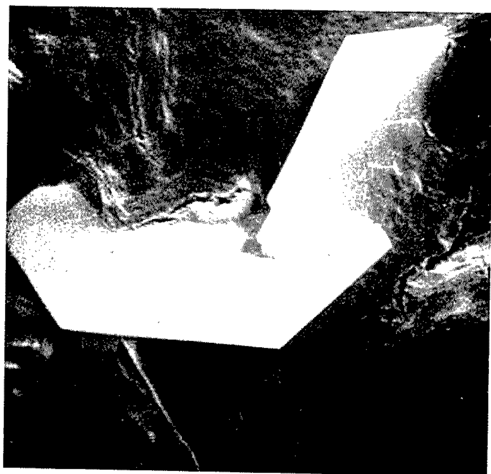


Fig. 3



Fig. 4

Nous poursuivons actuellement les observations sur des matériaux ayant subi une hydratation de plus longue durée. Il semble que l'augmentation progressive de la résistance mécanique est due à la multiplication et à l'enchevêtrement de formations cristallines de même type que celles mises en évidence dans la présente série.

On cherche d'autre part à préciser la nature des cristaux observés, les rayons X révélant la présence simultanée d'aluminate tétracalcique hydraté et de gehlénite hydratée. L'hypothèse selon laquelle les deux types A et B correspondraient respectivement à l'une et à l'autre de ces deux espèces, pour séduisante qu'elle soit, nécessitera des investigations plus approfondies.

(*) Séance du 13 mars 1972.

(1) I. A. Voinovitch et R. Dron, *Bulletin Liaison Laboratoires Routiers Ponts et Chaussées*, n° spécial Q, 1970, p. 87-94.

(2) J. d'Ans et H. Eick, *Zement Kalk Gips*, 12, 1954, p. 449-459.

(3) H. E. Schwiete, V. Ludwig, K. E. Wurth et G. Grieshammer, *Zement Kalk Gips*, 4, 1969, p. 154-160.

(4) A. Le Roux, Communication au *Colloque sur la craie*, Laboratoire des Ponts et Chaussées de Rouen, novembre 1971, en instance de publication.

Laboratoire Central
des Ponts et Chaussées,
Service de Chimie,
58, *boulevard Lefebvre,*
75-*Paris,* 15e.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur des arséniures ternaires de molybdène et d'éléments de la première série de transition.* Note (*) de MM. **Roland Guérin**, **Marcel Sergent** et **Jacques Prigent**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les systèmes MAs-[MoAs] présentent des solutions solides $M_{1-x}Mo_xAs$: pour M = V, Cr, Fe, elles sont continues ($0 \leq x < 1$) et orthorhombiques, de structure type MnP, groupe spatial P*nma*; pour M = Mn, existent deux solutions solides orthorhombiques, l'une de groupe spatial C 222_1, l'autre de structure type MnP. En aucun cas, la limite $x = 1$, correspondant à [MoAs], n'est atteinte.

Nos recherches sur les combinaisons du molybdène, comportant des liaisons Mo—Mo [(1), (2)], se poursuivent par l'étude du diagramme M—Mo—As (M = élément de la première série de transition). Seul le système TiAs-MoAs est cité dans la littérature (3). Les arséniures de molybdène : $MoAs_2$, Mo_2As_3, Mo_5As_4 ont été décrits; par contre, l'existence de MoAs, signalée par Boller et Nowotny (4) a été récemment contestée [(5), (6)]. Nous exposons ici l'étude du système MAs-[MoAs] avec M = Ti, V, Cr, Mn, Fe.

Des solutions solides de composition $M_{1-x}Mo_xAs$ sont préparées par synthèse directe à partir des éléments : métal de transition (pur pour analyses), molybdène pulvérulent (99,9 %) et arsenic de variété β (99,999 %). Les mélanges pastillés sont traités en tubes de silice sous vide, entre 900 et 1100°C, pendant 24 h et soumis après broyage à un recuit dans les mêmes conditions. Les phases obtenues sont grises, constituées de petits monocristaux à l'éclat métallique.

L'étude radiocristallographique est faite à l'aide d'un compteur proportionnel enregistreur ($CuK_\alpha = 1{,}541$ Å). Dans chaque solution solide et pour diverses compositions, l'étude sur monocristal conduit au système cristallin : groupe de Laüe, groupe d'espace, paramètres approximatifs; ces derniers sont affinés par la méthode des moindres carrés et donnés à ± 0,004 Å.

Toutes ces mailles sont orthorhombiques; les paramètres et la limite supérieure des solutions solides évoluent avec la température de synthèse : nous avons choisi, dans chaque cas, la température qui correspond à l'étendue maximale de la solution solide et tracé les courbes de variation des paramètres de façon isotherme.

Pour chaque élément M, la courbe d'orthorhombicité $\delta = (a - b\sqrt{3})/b\sqrt{3}$ en fonction de x, représente l'évolution de la maille orthorhombique par rapport à une maille hexagonale définie par $a_1 = 2\,a/\sqrt{3} = 2\,b$ et $c_1 = 2\,c$; les courbes $\delta = f(x)$ et $\delta' = f(x)$ $[\delta' = (c - b\sqrt{3})/b\sqrt{3}$ (7)] présentent du reste, pour la même valeur de x, une anomalie.

SOLUTION SOLIDE $Fe_{1-x}Mo_xAs$. — Rappelons que le composé FeAs cristallise dans la structure type MnP, groupe spatial P*nma*, avec Z = 4 [8].

La solution solide $Fe_{1-x}Mo_xAs$ est continue pour $0 \leq x \leq 0{,}95$; la symétrie demeure orthorhombique (groupe de Laüe mmm) et les extinctions systématiques relevées :

$$0kl: \quad k + l = 2n + 1; \qquad hk0: \quad h = 2n + 1$$

sont compatibles avec le groupe spatial P*nma*.

Des mesures de densité dans le tétrachlorure de carbone, selon la méthode de poussée hydrostatique [9], sont données sur la figure 1, avec une préci-

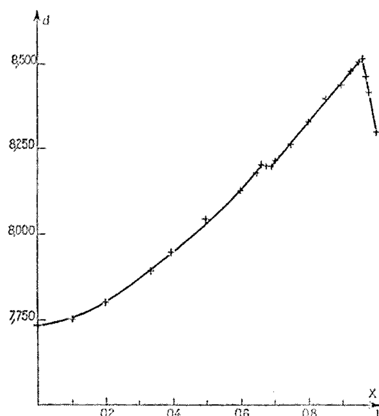


Fig. 1

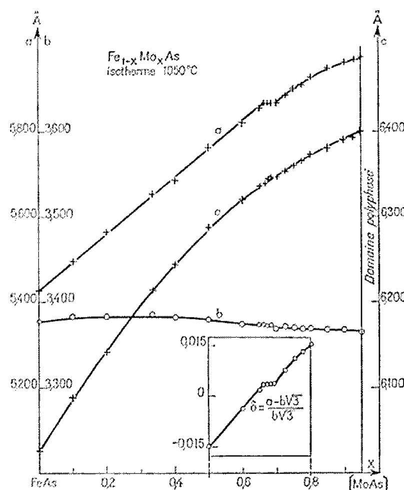


Fig. 2

Fig. 1. — Variation de la densité expérimentale de $Fe_{1-x}Mo_xAs$.

Fig. 2. — Variations des paramètres de $Fe_{1-x}Mo_xAs$.

sion de $\pm$ 0,015 : le nombre de motifs par maille reste Z = 4 dans la solution solide dont la limite supérieure est $x = 0{,}95$.

Pour $x > 0{,}95$, le diagramme X révèle, en effet, la présence des arséniures Mo_5As_4 et Mo_2As_3. La limite $x = 1$, correspondant à [MoAs], n'est donc pas atteinte.

Les courbes de variations des paramètres et du coefficient δ en fonction de x (*fig.* 2) présentent, comme la courbe de densité, un palier pour $0{,}67 \leq x \leq 0{,}70$.

SOLUTIONS SOLIDES $M_{1-x}Mo_xAs$ (M = Cr, V). — Comme les composés CrAs [10] et VAs [11], les solutions solides $Cr_{1-x}Mo_xAs$ et $V_{1-x}Mo_xAs$, continues pour $0 \leq x \leq 0{,}9$ possèdent la symétrie orthorhombique et la structure type MnP (*fig.* 3 et 4). Les courbes $\delta = f(x)$ montrent des

anomalies : palier avec $0,72 \leq x \leq 0,75$, pour M = Cr, et changement de pente à $x = 0,73$, pour M = V.

SOLUTION SOLIDE $Mn_{1-x}Mo_xAs$. — Le système MnAs-[MoAs] présente deux solutions solides (*fig.* 5) :

— La première, pour $0,02 \leq x \leq 0,1$, est orthorhombique (groupe de Laüe mmm); les extinctions systématiques relevées :

$$hkl : h + k = 2n + 1; \quad 00l : l = 2n + 1$$

sont compatibles avec le groupe spatial C 222_1; le nombre de motifs par maille est Z = 16; en effet, pour $x = 0,05 : d_{exp} = 6,62_5$; $d_{th} = 6,74_4$.

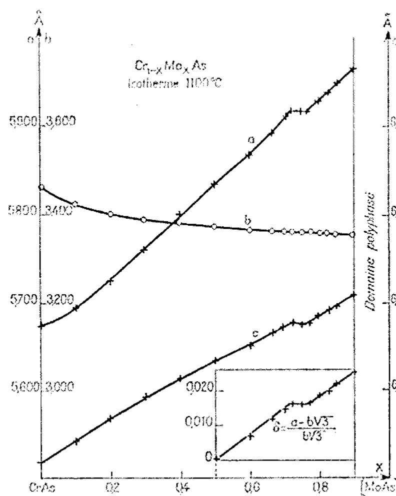


Fig. 3

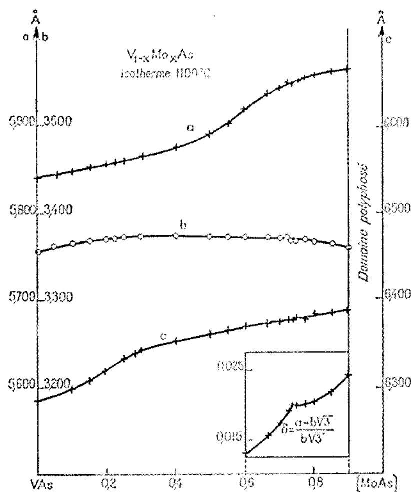


Fig. 4

Fig. 3. — Variations des paramètres de $Cr_{1-x}Mo_xAs$.

Fig. 4. — Variations des paramètres de $V_{1-x}Mo_xAs$.

Les paramètres a', b', c' de cette solution solide se déduisent de ceux de la maille orthohexagonale de MnAs (a_2, b_2, c_2), stable entre 40 et 120°C [12] par les relations : $a' \simeq 2\,c_2$; $b' \simeq 2\,b_2$; $c' \simeq a_2$.

— La deuxième solution solide, pour $0,4 \leq x \leq 0,9$, présente, par contre, la structure type MnP; on observe un changement de pente pour $x = 0,71$ sur la courbe $\delta = f(x)$.

SOLUTION SOLIDE $Ti_{1-x}Mo_xAs$. — Notre étude, réalisée à 1050°C, vérifie les résultats de Nowotny et coll. [3]; toutefois, les limites de la solution solide orthorhombique, type MnP, sont $0,66 \leq x \leq 0,9$. L'anomalie de la courbe $\delta = f(x)$ a lieu pour $x = 0,75$. Pour les compositions riches en titane ($x \simeq 0,1$), les phases type NiAs [3] sont déficitaires en arsenic par rapport à $Ti_{1-x}Mo_xAs$.

Les phases orthorhombiques, de structure type MnP : $M_{1-x}Mo_xAs$ (M = Ti, V, Cr, Mn, Fe) apparaissent comme des solutions solides de

substitution. Pour les compositions riches en molybdène, ces solutions solides n'atteignent pas la limite $x = 1$; la composition la plus riche est obtenue pour $Fe_{0,05}Mo_{0,95}As$. Nos essais de synthèse de MoAs n'ont du reste pas abouti.

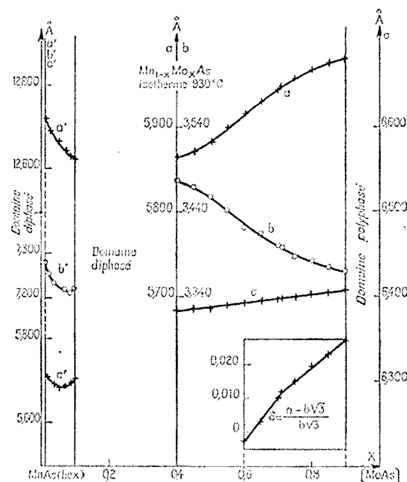


Fig. 5. — Variations des paramètres et domaines cristallographiques de $Mn_{1-x}Mo_xAs$.

En représentant les solutions solides par (M, Mo) As, où l'on considère (M, Mo) comme un pseudo-atome, l'anomalie de la courbe $\delta = f(x)$ correspond à un nombre d'électrons de ce pseudo-atome compris entre 36 et 37.

(*) Séance du 6 mars 1972.

(1) J. Guillevic, R. Chevrel, M. Sergent et D. Grandjean, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 93, 1970, p. 495-497.
(2) R. Chevrel ,M. Sergent et J. Prigent, *J. Solid State Chem.*, 3, 1971, p. 515-519.
(3) H. Boller et H. Nowotny, *Mh. Chem.*, 96, 1965, p. 852.
(4) H. Boller et H. Nowotny, *Mh. Chem.*, 95, 1964, p. 1272.
(5) P. Jensen, A. Kjekshus et T. Skansen, *Acta Chem. Scand.*, 20, 1966, p. 403.
(6) J. B. Taylor, L. D. Calvert et M. R. Hunt, *Can. J. Chem.*, 43, 1965, p. 3045.
(7) H. Ido, *J. Phys. Soc. Japan*, 27, 1969, p. 318.
(8) R. D. Heyding et L. D. Calvert, *Can. J. Chem.*, 35, 1957, p. 449.
(9) L. Rabardel, M. Pouchard et P. Hagenmuller, Brevet C. N. R. S., 1966.
(10) M. Yuzuri, *J. Phys. Soc. Japan*, 15, 1960, p. 2007.
(11) K. Bachmayer et H. Nowotny, *Mh. Chem.*, 86, 1955, p. 741.
(12) R. H. Wilson et J. S. Kasper, *Acta Crist.*, 17, 1964, p. 95.

Université de Rennes,
U. E. R. « Structure et Propriétés de la Matière »,
Laboratoire de Chimie minérale B,
Équipe associée au C. N. R. S.,
avenue du Général-Leclerc, 35-Rennes,
Ille-et-Vilaine.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les propriétés électriques et la non-stœchiométrie du sesquioxyde de samarium monoclinique à haute température.* Note (*) de Mmes **Hélène Breuil**, **Nicole Dherbomez** et M. **Yves Wilbert**, présentée par M. Georges Champetier.

Les variations isothermes de la résistance électrique, de l'effet Seebeck et de la composition chimique de l'oxyde Sm_2O_3 monoclinique ont été mesurées en fonction de la pression partielle d'oxygène. Cet oxyde possède des conductivités ionique et électronique du même ordre de grandeur; l'oxyde de type *p* présente une conductivité électronique due à des ions O_i'' interstitiels variant comme $p_{O_2}^{+1/6}$.

Les mesures des variations de la résistance électrique de l'effet Seebeck et de la non-stœchiométrie ont été effectuées entre 1000 et 1200°C en fonction de la pression partielle d'oxygène d'équilibre sur de l'oxyde Sm_2O_3 d'une pureté de 99,9 % de structure monoclinique stable à haute température.

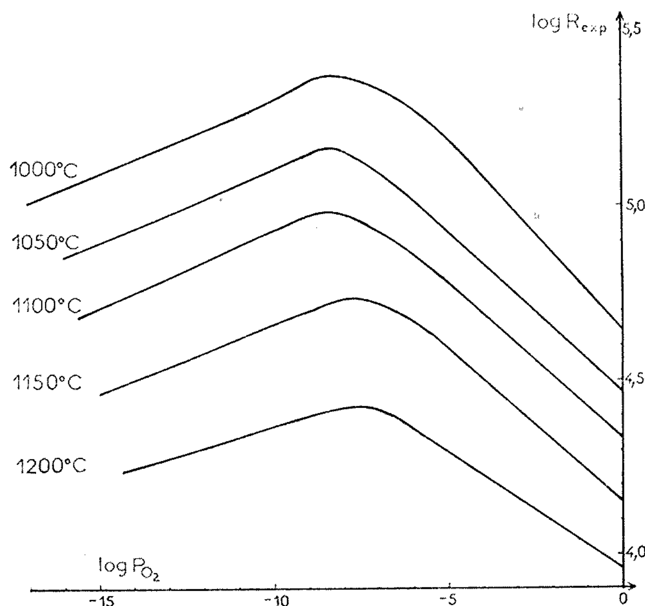


Fig. 1. — Variations isothermes de la résistance électrique de Sm_2O_3, monoclinique, en fonction de la pression d'oxygène d'équilibre (diagramme log R_{exp}, log p_{O_2}).

Les techniques utilisées sont celles mises au point au laboratoire [(1) à (4)] avec mesure continue de la pression d'oxygène au niveau même de l'échantillon par sonde à oxyde de cobalt et à oxyde de niobium.

Nos résultats (*fig.* 1 et 2 *a*, *b*, *c*) mettent en évidence trois faits caractéristiques :

— la résistance électrique élevée passe du type *p* au type *n* dans l'échelle décroissante des pressions d'oxygène; le phénomène conserve la même allure entre 1000 et 1200°C;

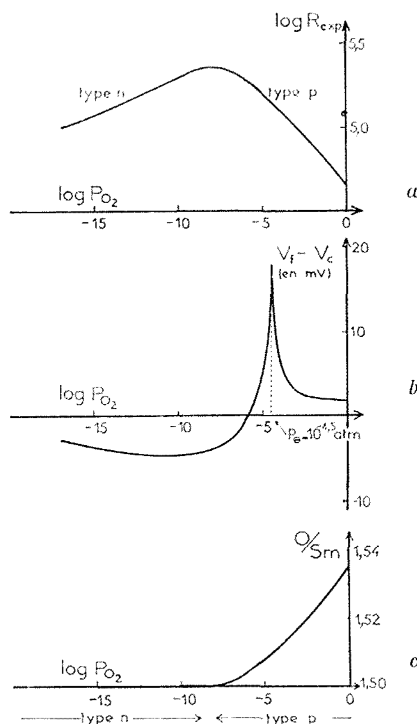


Fig. 2. — Variations à 1000°C en fonction de la pression d'oxygène :

(*a*) de la résistance électrique (diagramme log R_{exp}, log p_{O_2});

(*b*) de l'effet Seebeck (diagramme $V_f - V_c$, log p_{O_2});

(*c*) de la composition chimique (diagramme O/Sm, log p_{O_2}).

— l'effet Seebeck, difficile à mesurer, par suite de la grande résistance électrique de l'oxyde, varie d'une manière tout à fait anormale (*fig.* 2 *b*); d'une valeur positive avec un maximum très accusé dans la zone de pressions d'oxygène où l'oxyde de samarium est de type *p*, il devient négatif dans la zone de type *n*. Il faut cependant noter que le maximum de la résistance électrique ne correspond pas au zéro de la courbe de variation de l'effet Seebeck; il est situé à une pression d'oxygène légèrement inférieure;

— la non-stœchiométrie est faible; le rapport oxygène/samarium varie de 1,54 dans l'oxygène à 1,50, valeur atteinte dès que l'oxyde passe au type *n*.

L'oxyde de samarium a déjà été étudié par Tare et Schmalzried [5] qui ont mis en évidence dans cet oxyde, par la méthode de la f. é. m., des conductivités ionique et électronique du même ordre de grandeur. En particulier, ces auteurs ont déterminé la pression d'oxygène à laquelle la conductivité électronique est égale à la conductivité ionique. Le pic

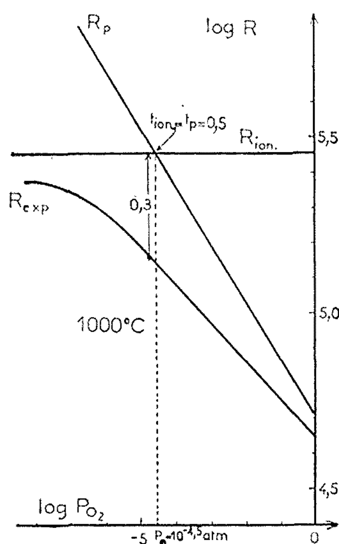


Fig. 3. — Variations à 1000°C de R_{exp}, R_p et $R_{ionique}$ en fonction de la pression d'oxygène (diagramme log R, log p_{O_2}).

que nous observons dans la courbe effet Seebeck $= f(\log p_{O_2})$ correspond à cette pression d'oxygène.

Donc pour cette valeur, chacune des conductivités ionique et électronique est égale à la moitié de la conductivité totale. Dans la zone de type p et autour de cette pression d'oxygène, la conductivité ionique varie très peu; nous pouvons donc considérer qu'elle est constante et que la résistance totale mesurée est telle que

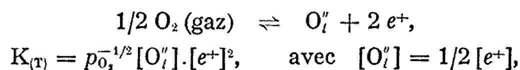
$$\frac{1}{R_{exp}} = \frac{1}{R_{ionique}} + \frac{1}{R_p}.$$

La figure 3 représente la variation de la résistance R_p électronique calculée à partir de cette relation. Le logarithme de R_p varie linéairement avec le logarithme de la pression d'oxygène suivant

$$R = R_0\, p_{O_2}^{-1/6}.$$

L'exposant 1/6 est retrouvé théoriquement en considérant que les défauts sont constitués par des ions oxygène O_i'' interstitiels.

L'équilibre de formation des défauts s'écrit :



$$1/2\ O_2\,(\text{gaz}) \rightleftharpoons O_i'' + 2\,e^+,$$

$$K_{(T)} = p_{O_2}^{-1/2}\,[O_i''].[e^+]^2, \qquad \text{avec} \quad [O_i''] = 1/2\,[e^+],$$

d'où

$$\frac{1}{R_p} \propto [e^+] = (2\,K_{(T)})^{1/3}\,p_{O_2}^{1/6}.$$

(*) Séance du 13 mars 1972.

(1) A. Duquesnoy, *Thèse*, Lille, 1966; *Revue des Hautes températures et Réfractaires*, 3, 1965, p. 201.

(2) J. P. Delmaire, H. Le Brusq, J. J. Oehlig et F. Marion, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1250.

(3) Y. Wilbert, *Thèse*, Amiens, 1971.

(4) J. J. Oehlig, H. Le Brusq, A. Duquesnoy et F. Marion, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 421.

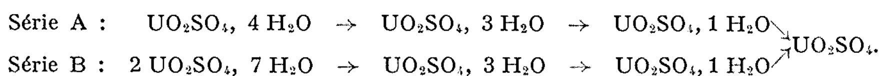
(5) V. B. Tare et H. Schmalzried, *Z. Physik. Chem.*, 43, 1964, p. 30.

Laboratoire
des Matériaux semi-conducteurs,
U. E. R.
des Sciences exactes et naturelles,
33, rue Saint-Leu,
80-Amiens,
Somme.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude par spectrographie infrarouge des hydrates et deutériates du sulfate d'uranyle.* Note (*) de MM. **René Delobel** et **Jean-Marie Leroy**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude par spectrographie infrarouge des hydrates du sulfate d'uranyle nous a permis de préciser les bandes dues aux groupements uranyle et sulfate. Un examen comparatif des composés deutériés confirme l'unique existence d'eau de cristallisation.

La mise en évidence par J. M. Leroy [1] de deux séries d'hydrates du sulfate d'uranyle, phénomène unique à notre connaissance, nous a incités à entreprendre une étude infrarouge de ces sels.



Chaque hydrate est caractérisé par son domaine de stabilité, sa tension de vapeur et son spectre de diffraction X. Le seul point commun est le sel anhydre.

L'absence de données cristallographiques sur ces hydrates, exception faite de $UO_2SO_4, 4\,H_2O$ [2] et $UO_2SO_4, 3\,H_2O$, A [3] nous a conduits à appliquer la théorie des vibrations séparées comme base d'étude.

TABLEAU I

Fréquences d'absorption infrarouge (en cm^{-1}) des hydrates du sulfate d'uranyle série A et de leurs homologues deutériés

Attribution	UO_2SO_4, $4\,H_2O$	Homologue deutérié	UO_2SO_4, $3\,H_2O$	Homologue deutérié	UO_2SO_4, $1\,H_2O$	Homologue deutérié
$\nu_4\,(F_2)\,(SO_4^{=})$.	606 F	605 F	607 F	607 F	610 m	608 m
$\nu_1\,(UO_2^{++})$...	850 m	848 m	850 m	849 m	850 f	850 f
$\nu_3\,(UO_2^{++})$...	935 F	933 F	930 F	940 F	935 F	935 F
	–	–	945 tf	–	–	–
$\nu_1\,(A_1)\,(SO_4^{=})$.	1 000 tf	1 000 tf	1 005 m	1 010 m	–	–
$\nu_3\,(F_2)\,(SO_4^{=})$.	1 035 F	1 033 F	1 050 m	1 050 m	1 100 F	1 100 F
	1 130 F	1 130 F	1 125 m	1 120 m	–	–
	1 220 F	1 218 F	1 200 m	1 200 m	–	–
$\nu_2\,(D_2O)$.....	–	1 425 F	–	1 425 F	–	1 420 F
$\nu_2\,(H_2O)$.....	1 625 F	1 620 F	1 630 F	1 620 F	1 620 F	1 625 F
ν(OD)......	–	2 500 f	–	2 390 f	–	2 380 F
	–	2 580 F (bl)	–	2 560 f	–	2 565 f (bl)
ν(OH)......	2 380 tf	2 880 ep	2 170 f	2 800 ep	3 250 F	3 230 F
	2 740 ep	3 215 F	2 380 tf	3 180 F	3 355 f	3 350 f
	3 100 ep	3 370 f	2 740 ep	3 365 f	3 500 F	3 520 F
	3 350 f	3 500 F	3 200 F	3 500 F	–	–
	3 500 F	–	3 300 tf	–	–	–
	–	–	3 490 F	–	–	–

Abréviations : tf, très faible; f, faible; m, moyenne; F, forte; TF, très forte; ep : épaulement; bl, bande large.

TABLEAU II

Fréquences d'absorption infrarouge (en cm^{-1})
des hydrates du sulfate d'uranyle série B et de leurs homologues deutériés

Attribution	2 UO_2SO_4, 7 H_2O	Homogue deutérié	UO_2SO_4, 3 H_2O	Homologue deutérié	UO_2SO_4, 1 H_2O	Homologue deutérié
ν_2 (E) ($SO_4^{=}$)..	448 F (bl)	445 m	448 F	448 F	450 F	454 F (bl)
ν_4 (F_2) ($SO_4^{=}$).	602 F	606 F	603 F	602 F	602 F	603 F
	625 F	625 F	620 F	620 F	617 F	621 F
	641 F	641 F	637 F	640 F	636 F	641 F
ν_1 (UO_2^{++})...	860 F	865 F	860 F	860 F	855 f	850 tf
ν_3 (UO_2^{++})...	945 F	940 F	925 F	930 F	935 F	940 F
	–	–	935 TF	940 F	–	–
ν_1 (A_1) ($SO_4^{=}$).	1 020 f	1 000 f	1 020 F	1 020 F	–	–
ν_3 (F_2) ($SO_4^{=}$).	1 070 F	1 075 F	1 075 F	1 070 F	1 100 F (bl)	1 100 F (bl)
	1 160 F	1 160 F	1 160 F	1 140 F	–	–
	–	–	1 220 ep	1 220 ep	–	–
ν_2 (D_2O).....	–	1 435 F	–	1 425 F	–	1 415 m
ν_2 (H_2O).....	1 630 F	1 635 F	1 630 F	1 630 F	1 620 F	1 620 m
ν (OD)......	–	2 200 F	–	2 220 F	–	2 120 tf
	–	2 500 F	–	2 350 ep	–	2 330 F
	–	2 640 ep	–	2 490 F	–	2 544 F
	–	–	–	2 570 ep	–	2 590 F
	–	–	–	2 625 ep	–	2 630 ep
ν (OH)......	2 340 f	2 890 F	2 300 F	2 880 f	2 920 f	2 900 f
	2 920 ep	3 430 F	2 910 F	3 430 F	3 120 F	3 160 F
	3 320 F	3 580 F	3 420 F	3 560 F	3 450 F	3 510 F
	3 550 F	–	3 560 F	–	3 560 ep	3 580 ep

Les résultats expérimentaux, rassemblés dans les tableaux I et II, montrent que les spectres se composent essentiellement de bandes dues aux vibrations des groupes uranyle et sulfate et à celles des molécules d'eau.

BANDES DUES AU GROUPE SULFATE. — Tous les spectres présentent les fréquences ν_3 et ν_4, selon la notation de G. Herzberg [4], spécifiques du groupement sulfate. Seuls ces modes sont théoriquement actifs en infrarouge.

Les hydrates de la série B et le sel anhydre se caractérisent par la présence de la bande ν_2.

Les monohydrates A et B se différencient des autres composés par l'absence de la vibration ν_1 de type A_1.

Pour le sel anhydre toutes les dégénérescences sont levées, la perturbation est complète (tableau III).

BANDES DUES AU GROUPE URANYLE. — Tous les composés possèdent une bande située vers 850 cm^{-1}, correspondant à la vibration de la valence symétrique ν_1, en principe inactive en infrarouge et une bande dans la

TABLEAU III

Fréquences d'absorption infrarouge (en cm^{-1}) du sulfate d'uranyle anhydre

Attribution	Groupe SO_4^{--}			Groupe UO_2^{++}		
ν_1 (A_1)	ν_2 (E)	ν_3 (F_2)	ν_4 (F_2)	ν_1	ν_3	
1052 m	456 f	1100 F	600 F	830	925 F	795 F
–	463 F	1180 F	621 F	–	940 ep	–
–	–	1240 F	634 F	–	–	–

région 925-940 cm^{-1}, spécifique de la vibration de valence antisymétrique ν_3. L'existence, dans le cas des trihydrates et du sel anhydre, d'un doublet entre 925-945 cm^{-1} indique une symétrie très faible de l'environnement du groupe uranyle.

Pour le sulfate anhydre on observe une bande caractéristique à 795 cm^{-1} (5) que nous attribuons à un éclatement de la bande ν_1.

BANDES DUES AUX MOLÉCULES D'EAU. — L'utilisation des composés deutériés nous a permis de reconnaître sans ambiguïté les bandes dues aux molécules d'eau. Les positions des bandes attribuées aux groupes uranyle et sulfate sont insensibles à la deutériation; ceci confirme la seule présence des bandes de l'eau dans les régions 3 000 et 1 600 cm^{-1}. Lors de la deutériation ces vibrations sont déplacées dans le rapport théorique. Nous pouvons donc conclure à l'unique existence d'eau de cristallisation dans tous les hydrates du sulfate d'uranyle (6).

En résumé, la bonne concordance entre les données théoriques et les résultats expérimentaux quant au dénombrement des vibrations justifie l'hypothèse des vibrations séparées prise comme base de travail. La seule présence, dans les deux séries d'hydrates, des groupements sulfate, uranyle et des molécules d'eau de cristallisation est confirmée.

(*) Séance du 13 mars 1972.

(1) J. M. LEROY, *Rev. Chim. min.*, 4, 1967, p. 123.
(2) R. DELOBEL, *Thèse 3e cycle*, Lille, 1970.
(3) B. E. GORDON et A. M. DENISON, *Ukrain. Khim. Zhur.*, 19, 1953, p. 368.
(4) G. HERZBERG, *Infrared and Raman Spectra of polyatomic molecules*, Van Nostrand, New York, 1956, p. 167.
(5) G. TRIDOT, *Thèse*, Paris, 1955.
(6) G. SARTORI et C. FURLANI, *Z. Phys. Chem.*, 15, 1958, p. 336.

Laboratoire de Catalyse
et Physicochimie des Solides,
École Nationale Supérieure
de Chimie de Lille,
B. P. n° 40,
59-*Villeneuve-d'Ascq, Nord.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du système binaire formé par le chlorure de nitrosyle et le chloroforme.* Note (*) de MM. **Claude Dubois** et **Claude Devin**, présentée par M. Georges Champetier.

L'analyse thermique des mélanges de chlorure de nitrosyle et de chloroforme a été effectuée à basse température. Le diagramme obtenu permet de mettre en évidence l'idéalité de ces mélanges. On constate un léger écart à l'idéalité pour les mélanges avoisinant la composition eutectique. Aucune solution solide, ni aucun composé d'addition, ne sont mis en évidence.

Partie expérimentale. — Des quantités connues des deux corps purs sont distillées, sous courant d'azote desséché sur anhydride phosphorique, dans un tube laboratoire refroidi à — 60°C.

— Le tube laboratoire est constitué par un récipient du type vase d'Arsonval, muni d'une tubulure latérale. Le vide existant entre les deux parois permet un refroidissement lent : on obtient dans la gamme explorée, une descente de température pratiquement linéaire, de l'ordre de 0,5°/mn, lorsque le tube est plongé dans de l'azote liquide.

— Les températures sont repérées à l'aide d'une résistance en platine, qui a été étalonnée dans un intervalle allant de — 45,2°C à — 95,1°C, en utilisant les points de cristallisation des substances suivantes : chlorobenzène; — 45,2°C; chloroforme, — 63,5°C; acétate d'éthyle, — 83,6°C; toluène, — 95,1°C. La résistance de platine est reliée à un pont de mesure « Knauer », qui est essentiellement constitué par un pont de Wheatstone, dont la tension de déséquilibre est amplifiée. Le signal final est appliqué à un galvanomètre, ainsi qu'à un enregistreur, donnant directement les courbes traduisant la variation de la température en fonction du temps. La sonde en platine, protégée par un tube en verre mince, est montée, grâce à un joint étanche, dans le tube laboratoire, dont la tubulure latérale, protégée de l'humidité extérieure par un piège à anhydride phosphorique, permet de mettre l'enceinte de mesure à pression atmosphérique. L'agitation est assurée par un barreau aimanté entraîné de l'extérieur par un agitateur magnétique.

— Le chlorure de nitrosyle a été préparé suivant la méthode de Whittaker, Lundstrom et Merz [1]. Le chloroforme a été purifié par lavages répétés à l'acide sulfurique concentré, au carbonate de sodium dilué, à l'eau, puis séché successivement sur chlorure de calcium, sur anhydride phosphorique et enfin distillé sous courant d'azote sec.

— Les courbes de variation de la température en fonction du temps ont été tracées au refroidissement et au réchauffement, afin de permettre la détermination, soit des températures de cristallisation commençantes

(cas où il n'y a pas de surfusion importante), soit des températures de fusion finissantes (cas où il y a des surfusions importantes).

Le diagramme obtenu est représenté par la figure 1. En abcsisse sont portés les pourcentages en chloroforme, exprimés en fractions molaires, en ordonnée les températures, exprimées en degrés centigrades.

La température de cristallisation du chlorure de nitrosyle a été trouvée égale à — 61,3 ± 0,1°C. Cette valeur est en bon accord avec celles indiquées dans la littérature [(1), (2), (3)].

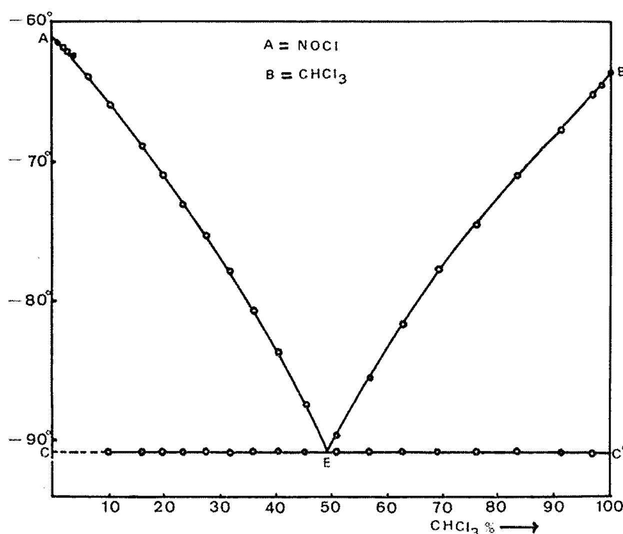


Fig. 1

Il apparaît un mélange eutectique à — 90,8°C, correspondant à 49 % de chloroforme. La température de — 90,8°C n'est pas observable avec précision pour des mélanges titrant moins de 10 % de chloroforme.

En effet, le chloroforme présente une surfusion importante qui peut atteindre 5 à 10°. Le chlorure de nitrosyle cristallise pratiquement sans surfusion.

Pour les mélanges à plus de 49 % en chloroforme, c'est NOCl qui cristallise en premier. Lorsqu'on arrive au mélange eutectique, on observe la surfusion due au chloroforme. Cette surfusion rend imprécise la détermination du palier eutectique dans le cas des mélanges à moins de 10 % en $CHCl_3$.

Dans le cas des systèmes binaires :

— si les constituants sont parfaitement miscibles à l'état liquide;

— si à l'état liquide, les mélanges sont idéaux;

— si les constituants ne sont pas miscibles à l'état solide;

— si pour chaque constituant, la différence entre les chaleurs spécifiques molaires à l'état liquide et à l'état solide est négligeable, la relation suivante est vérifiée [4] :

$$\mathrm{Ln}\, N_i^L = \frac{\Delta H_{0i}}{R}\left(\frac{1}{T_{0i}} - \frac{1}{T}\right),$$

N_i^L est le titre molaire du constituant i dans le mélange;
ΔH_{0i} est son enthalpie molaire de fusion;

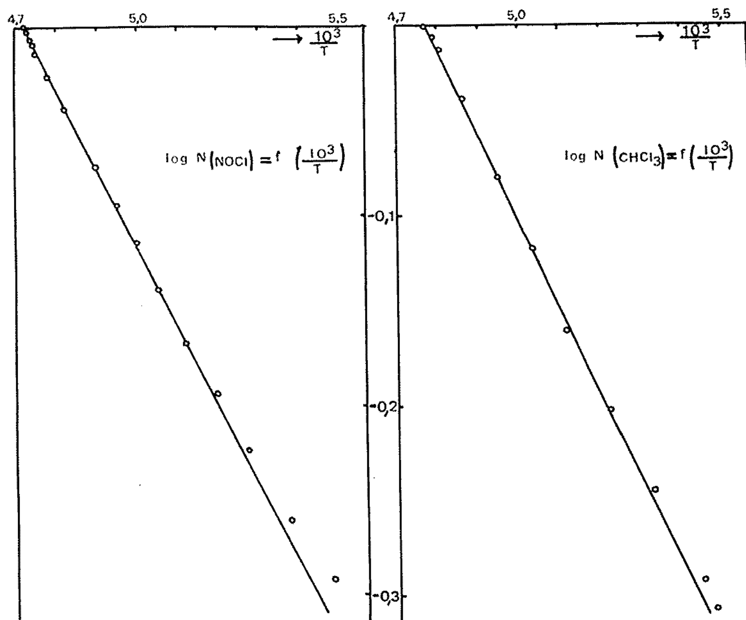


Fig. 2

T_{0i} est sa température absolue de fusion;
T est sa température absolue de fusion finissante.

La figure 2, sur laquelle, pour chaque constituant, on a porté log N_i^L en fonction de $10^3/T$, fait apparaître deux droites. Seuls les mélanges voisins du mélange eutectique s'écartent légèrement de la linéarité.

Le calcul des enthalpies molaires de fusion, effectué à partir de ces droites, conduit aux valeurs suivantes :

$$\Delta H_0\,(CHCl_3) = 2\,082\ \text{cal.mole}^{-1},$$
$$\Delta H_0\,(NOCl) = 1880\ \text{cal.mole}^{-1}.$$

Les valeurs indiquées dans la littérature sont de 2 080 cal.mole^{-1} pour le chloroforme [5].

Dans le cas du chlorure de nitrosyle, Burns et Dainton [6] indiquent 1430 ± 180 cal.mole^{-1} ; Trautz et Gerwig [3] : 1500 cal.mole^{-1} ; Partington et Whynes : 1550 cal.mole^{-1} [7].

Ces valeurs ont été déduites de mesures de tensions de vapeur.

Les coordonnées du mélange eutectique idéal calculées à l'aide des enthalpies molaires de fusion obtenues expérimentalement sont les suivantes : — 90,7°C et 49,5 % $CHCl_3$, ce qui montre le faible écart à l'idéalité.

(*) Séance du 13 mars 1972.

(1) C. W. Whittaker, F. O. Lundstrom et A. R. Merz, *Industrial and Engineering Chemistry*, 30, 1931, p. 1410.
(2) J. R. Partington et A. L. Whynes, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 3138.
(3) M. Trautz et W. Gerwig, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 134, 1924, p. 409.
(4) I. Schröder, *Z. Phys. Chem.*, 11, 1893, p. 449; Dahms, *Wied. Ann.*, 64, 1898, p. 507; Van Larr, *Arch. Néerl.*, 11, n° 8, 1903, p. 264.
(5) Timmermans, *Les constantes physiques des corps organiques cristallisés*, Masson, Paris, p. 460.
(6) Burns et Dainton, *Trans. Faraday Soc.*, 48, 1952, p. 21.
(7) Partington et Whynes, *J. Phys. Chem.*, 53, 1949, p. 500.

Faculté des Sciences de Besançon,
Laboratoire de Chimie générale
1er cycle,
La Bouloie, route de Gray,
25-Besançon, Doubs.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude des orthovanadites de quelques terres rares et de leurs solutions solides.* Note (*) de MM. **Henry Brusset**, **René Mahe** et M[lle] **Annie Deboichet**, présentée par M. Paul Bastien.

La préparation et la mise en évidence d'orthovanadites de certaines terres rares ont déjà été signalées par divers auteurs depuis 1954 [(1) à (8)]. Si l'appartenance des structures de ces composés à la famille pérovskite a généralement été retenue, les caractérisations des mailles cristallographiques n'ont pas toujours été présentées de manière claire : ainsi l'orthovanadite de lanthane $LaVO_3$ a été décrit comme admettant une maille cubique [(1), (2), (3)] ou quadratique [(4), (6), (7), (9)]. De même, l'orthovanadite de samarium $SmVO_3$ a été signalé comme cristallisant dans le système cubique (1) ou orthorhombique [(4), (7)].

Dans le cas des orthovanadites de lanthane, samarium, gadolinium et erbium, nous présenterons, d'une part une méthode de préparation des composés ainsi que les diagrammes de poudre Debye-Scherrer indicés qui les caractérisent, d'autre part, nous discuterons de leur parenté avec la famille pérovskite et de la formation de solutions solides qui apparaissent dans les systèmes : $LaVO_3$-$SmVO_3$, $SmVO_3$-$GdVO_3$ et $GdVO_3$-$ErVO_3$.

Les préparations sont obtenues par voie sèche à partir des oxydes purs à 99,9 % d'après la réaction $V_2O_3 + T_2O_3 \rightarrow 2\,TVO_3$ (T = La, Sm, Gd, Er).

Les échantillons pastillés sont soumis à une température de 1350°C sous atmosphère réductrice (90 % d'argon + 10 % d'hydrogène).

Les temps nécessaires pour obtenir une réaction totale entre les réactifs varient avec la nature de la terre rare, 170 h pour $LaVO_3$, 40 h pour $SmVO_3$, 70 h pour $GdVO_3$, 250 h pour $ErVO_3$.

Les diagrammes de poudre des orthovanadites purs, obtenus par diffraction de rayons X (λ CuK_α) ont pu être indicés à partir de mailles quadratique $LaVO_3$ ($a = 5{,}544$ Å, $c = 7{,}848$ Å) ou orthorhombique $SmVO_3$, $GdVO_3$ et $ErVO_3$ (respectivement : $a = 5{,}391$ Å, $b = 5{,}581$ Å, $c = 7{,}675$ Å ; $a = 5{,}341$ Å, $b = 5{,}606$ Å, $c = 7{,}630$ Å et $a = 5{,}256$ Å, $b = 5{,}592$ Å, $c = 7{,}558$ Å). Les valeurs de tous les paramètres ont été affinées à partir des valeurs des distances interréticulaires observées sur les diagrammes de poudre (tableau).

La maille quadratique réelle de $LaVO_3$ (a_q, c_q) se déduit de la maille pérovskite d'arête $a_c \simeq 3{,}9$ Å, par la transformation suivante : $a_q = b_q \simeq a_c\sqrt{2}$ et $c_q \simeq 2\,a_c$. Dans le cas des trois autres vanadites (Sm, Gd, Er) la distorsion orthorhombique s'effectue à partir de la maille quadratique précédente par une dilatation suivant b_q qui apparaît conjointement avec une contraction suivant a_q et c_q. Dans la maille pérovskite ces déformations sont directement reliables aux dimensions des ions des terres rares envisagées : en effet, la variation de la racine cubique du volume des mailles réelles ramené à celui d'un seul groupement formulaire TVO_3

TABLEAU

$LaVO_3$

h k l	d_{exp}	d_{calc}	I/I_0
1 1 0	3,92	3,92	21
0 0 2		3,92	
1 1 1	3,51	3,51	4
1 1 2	2,770	2,775	100
0 2 0		2,772	
0 2 1	2,614	2,615	4
2 1 1	2,364	2,366	3
0 2 2	2,264	2,265	25
1 1 3	2,174	2,177	2
2 2 0	1,9600	1,9611	29
0 0 4		1,9621	
0 2 3	1,9022	1,9035	5
2 2 1		1,9031	
1 1 4	1,7852	1,7556	10
1 3 0		1,7538	
1 3 1	1,7115	1,7119	5
0 2 4	1,6008	1,6022	33
1 3 2		1,6018	
2 2 3	1,5695	1,5700	ε
1 3 3	1,4565	1,4574	3
2 2 4	1,3862	1,3878	16
0 4 0		1,3862	
0 4 1	1,3651	1,3652	ε
3 1 4	1,3066	1,3082	5
3 3 0		1,3074	
3 3 1	1,2895	1,2898	ε
3 3 2	1,2400	1,2408	12
4 2 0		1,2402	

$SmVO_3$

h k l	d_{exp}	d_{calc}	I/I_0
1 1 0	3,87	3,87	24
0 0 2	3,84	3,83	15
1 1 1	3,46	3,46	18
0 2 0	2,779	2,790	19
1 1 2	2,726	2,729	100
2 0 0	2,695	2,696	25
0 2 1	2,622	2,623	11
2 1 1	2,315	2,315	6
0 2 2	2,257	2,258	10
2 0 2	2,204	2,206	12
1 1 3	2,135	2,137	7
2 2 0	1,9394	1,9395	18
0 0 4	1,9193	1,9187	14
0 2 3	1,8856	1,8864	7
2 2 1	1,8812	1,8808	11
1 1 4	1,7178	1,7205	13
1 3 1	1,7142	1,7149	11
3 1 1	1,6686	1,6703	ε
1 3 2	1,5983	1,5996	6
0 2 4	1,5820	1,5816	7
2 0 4	1,5630	1,5637	21
2 2 3	1,5463	1,5464	4
1 3 3	1,4494	1,4501	6
2 2 4	1,3644	1,3648	8
4 0 0	1,3479	1,3478	ε
3 3 1	1,2763	1,2752	5

$GdVO_3$

h k l	d_{exp}	d_{calc}	I/I_0
1 1 0	3,87	3,87	22
0 0 2	3,82	3,81	15
1 1 1	3,45	3,45	23
0 2 0	2,800	2,803	15
1 1 2	2,717	2,718	100
2 0 0	2,670	2,670	25
0 2 1	2,631	2,632	11
2 1 1	2,299	2,300	6
0 2 2	2,259	2,260	7
2 0 2	2,188	2,189	11
1 1 3	2,126	2,126	9
2 2 0	1,9340	1,9342	12
0 0 4	1,9087	1,9075	10
0 2 3	1,8837	1,8843	7
2 2 1	1,8750	1,8754	8
1 3 1	1,7172	1,7193	11
1 1 4	1,7127	1,7116	11
3 1 1	1,6564	1,6571	ε
1 3 2	1,6010	1,6019	6
0 2 4	1,5773	1,5776	5
2 0 4	1,5508	1,5528	17
2 2 3	1,5407	1,5404	5
1 3 3	1,4502	1,4503	5
0 4 1	1,3785	1,3786	ε
2 2 4	1,3585	1,3589	5
4 0 0	1,3353	1,3353	ε

$ErVO_3$

h k l	d_{exp}	d_{calc}	I/I_0
1 0 1	4,31	4,32	3
1 1 0	3,83	3,83	23
0 0 2	3,77	3,78	16
1 1 1	3,42	3,42	28
0 2 0	2,795	2,796	16
1 1 2	2,690	2,692	100
2 0 0	2,627	2,628	35
0 2 1	2,621	2,623	32
2 1 1	2,268	2,270	7
0 2 2	2,248	2,248	7
2 0 2	2,158	2,158	11
1 1 3	2,105	2,106	10
1 2 2	2,065	2,068	ε
2 1 2	2,013	2,014	ε
2 2 0	1,9151	1,9156	16
0 0 4	1,8896	1,8895	16
0 2 3	1,8717	1,8723	9
2 2 1	1,8574	1,8574	14
2 1 3	1,7295	1,7306	ε
1 3 1	1,7113	1,7119	16
1 1 4	1,6945	1,6954	4
3 1 0	1,6714	1,6722	ε
3 1 1	1,6326	1,6331	ε
1 3 2	1,5920	1,5939	4
0 2 4	1,5646	1,5661	8
2 0 4	1,5337	1,5347	11
3 1 2	1,5287	1,5298	20
2 2 3	1,5246	1,5257	12
1 3 3	1,4410	1,4419	8

est une fonction linéaire des rayons de T^{+3}. En outre, nous nous sommes proposés de préciser la nature des phases susceptibles de se former dans les systèmes pseudo-binaires : $LaVO_3$-$SmVO_3$, $SmVO_3$-$GdVO_3$ et $GdVO_3$-$ErVO_3$. Dans ce but, nous avons réalisé l'analyse radiocristallographique des échantillons de composition :

$$x\,SmVO_3 + (1-x)\,LaVO_3,\quad x\,GdVO_3 + (1-x)\,SmVO_3\quad \text{et}\quad x\,ErVO_3 + (1-x)\,GdVO_3$$

(x variant de 0,1 en 0,1 de 0 à 1) après un traitement identique à celui décrit pour la préparation des orthovanadites purs.

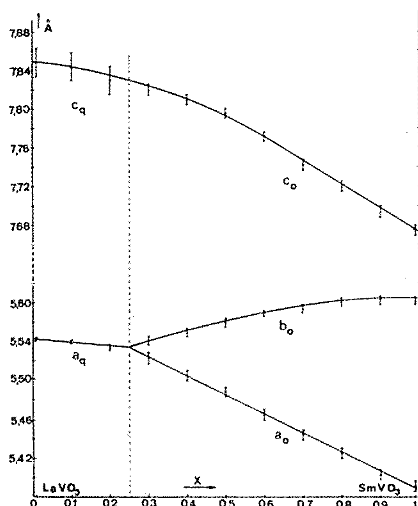


Fig. 1

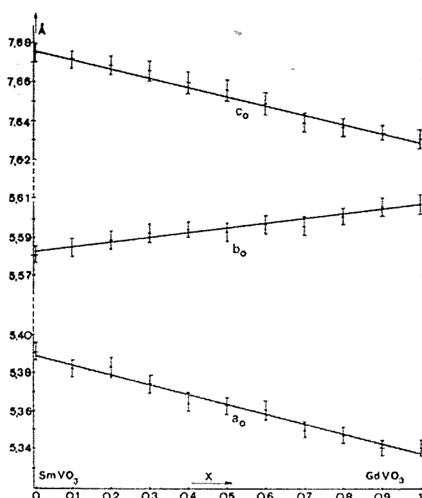


Fig. 2

Fig. 1. — Variation des paramètres de maille du système $LaVO_3$-$SmVO_3$.
Fig. 2. — Variation des paramètres de maille du système $SmVO_3$-$GdVO_3$.

Système $LaVO_3$-$SmVO_3$ (*fig.* 1). — Les paramètres des mailles du système caractérisent le passage progressif d'une symétrie quadratique (pour $x < 0{,}25$) vers une symétrie orthorhombique (pour $x \geq 0{,}25$). Nous mettons donc en évidence, l'existence de deux domaines monophasés, ayant, compte tenu de la précision obtenue sur les valeurs des paramètres, une frontière commune pour $x = 0{,}25$.

Pour $0 < x < 0{,}25$ il existe une solution solide $La_{1-x}\,Sm_xVO_3$ de symétrie quadratique, avec substitution du lanthane par le samarium. Les paramètres a_q et c_q décroissent régulièrement jusqu'à la limite $x = 0{,}25$ où la symétrie de la solution solide devient orthorhombique et s'apparente à celle de $SmVO_3$ pur. Le paramètre a_0 suit alors la loi de Vegard tandis que b_0 et c_0 présentent un léger écart positif par rapport à cette loi.

Systèmes $SmVO_3$-$GdVO_3$ (*fig.* 2) *et* $GdVO_3$-$ErVO_3$ (*fig.* 3). — La similitude du comportement des trois terres rares est plus étroite que dans le système précédent. Nous observons une solution solide totale et la variation des trois paramètres des mailles obéit en première approximation à la loi de Vegard.

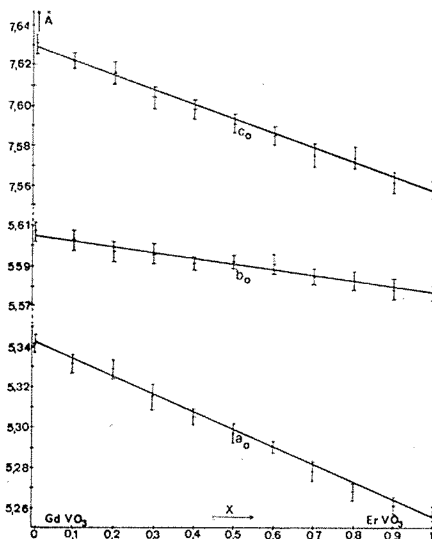


Fig. 3. — Variation des paramètres de maille du système $GdVO_3$-$ErVO_3$.

Dans le système $GdVO_3$-$ErVO_3$ (pour lequel les échantillons ont subi une légère oxydation), il y a contraction des trois paramètres. Par contre, dans le système $SmVO_3$-$GdVO_3$, il y a contraction des paramètres a_0 et c_0 et une lègère dilatation suivant b_0 lorsque la solution solide s'enrichit en gadolinium.

(*) Séance du 21 février 1972.

(1) A. WORLD et A. WARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 1029.
(2) W. RUDORFF et H. BECKER, *Z. Naturforschg.*, 9 *b*, 1954, p. 613-614.
(3) H. L. YAKEL, *Acta Cryst.*, 8, 1955, p. 394.
(4) F. BERTAUT et F. FORRAT, *J. Phys. Rad.*, 17, n° 2, 1956, p. 129.
(5) S. GELLER, *Acta Cryst.*, 10, 1957, p. 243.
(6) M. KESTIGIAN, J. G. DICKINSON et R. WARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 5598.
(7) B. REUTER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1053-1056.
(8) B. REUTER et M. WOLLNIK, *Naturwissenschaften*, 50, 1963, p. 569.
(9) J. SIELER, B. KRESSNER et H. HOLZAPFEL, *Z. Chem.*, 8 (1), 1968, p. 32-33.

Laboratoire de Physico-Chimie minérale,
Institut de Chimie,
École Centrale des Arts
et Manufactures,
Grande Voie des Vignes,
92-Chatenay-Malabry,
Hauts-de-Seine.

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation du trisulfure de potassium K_2S_3 et étude radiocristallographique à partir du diagramme de diffraction X obtenu par la méthode des poudres.* Note (*) de Mme **Aline Auroux**, MM. **Jean-Marie Blanchard**, **Jean-Marie Létoffé**, **Bernard Mentzen** et **Michel Prost**, transmise par M. Marcel Prettre.

La synthèse du trisulfure de potassium K_2S_3 a été réalisée en améliorant la méthode décrite par Pearson et Robinson (1). K_2S_3 fond sans décomposition à 279 ± 3°C sous courant d'azote désoxygéné et sec (analyse thermique simple effectuée au refroidissement). L'interprétation des diagrammes de diffraction X (méthode des poudres) conduit à proposer, à la température ambiante, les constantes radiocristallographiques suivantes : système triclinique;

$a = 6,42 \pm 0,01$ Å; $b = 12,40 \pm 0,01$ Å; $c = 12,52 \pm 0,005$ Å;
$\alpha = 106°6' \pm 6'$; $\beta = 99°9' \pm 18'$; $\gamma = 86°4' \pm 54'$;
$V = 944,5 \pm 0,1$ Å^3;

masse volumique expérimentale : $2,14 \pm 0,02$ g.cm^{-3} (pycnométrie dans l'éther à 25°C), masse volumique calculée : $2,146 \pm 0,003$ g.cm^{-3} pour Z = 7 unités formulaires K_2S_3 par maille primitive.

Le trisulfure de potassium appartient à la famille des polysulfures K_2S_n ($2 \leq n \leq 6$). Du point de vue cristallographique, seuls, le monosulfure K_2S de structure cubique toutes faces centrées (2) et le disulfure K_2S_2 de structure hexagonale (3) semblent avoir fait précédemment l'objet de recherches. Il nous a donc paru intéressant d'entreprendre une étude plus générale des polysulfures de potassium.

Préparation du trisulfure. — La méthode employée, à la différence de celle de Pearson et Robinson (1), consiste à purifier intermédiairement l'hydrogénosulfure de potassium KHS obtenu par saturation d'une solution d'éthylate de potassium C_2H_5OK par l'hydrogène sulfuré sec : KHS est précipité par l'éther anhydre et ensuite séché sous pression réduite vers 100-150°C. Cette manière d'opérer permet d'obtenir KHS pur, tout en évitant une purification préliminaire du potassium utilisé pour la préparation de l'éthylate. La transformation en sulfure est ensuite réalisée en milieu éthanolique par la réaction suivante :



$$HS^- + C_2H_5O^- \rightarrow C_2H_5OH + S^{2-}$$

La quantité de C_2H_5OK ajoutée correspond à un excès de 15 % en potassium calculé par rapport à KHS. Enfin, par addition de la quantité stœchiométrique de soufre, K_2S_3 précipite à l'ébullition de la solution éthanolique. Les opérations précédentes ont lieu sous courant d'azote

TABLEAU

Indexation des diagrammes de diffraction X effectués sur K_2S_3.

N°	I_{vis}	$10^5 \sin^2 \theta_{obs}$	$10^5 \sin^2 \theta_{calc}$	d (Å)	$h\ k\ l$	Δl (mm)	Poids (g)
1.......	ttf	606 ± 7	611	9,89	0 1 $\bar{1}$	–	–
2.......	tf	1 675 ± 11	1 675	5,95	0 0 2	–	–
			1 675	–	0 2 0	–	–
			1 667	–	1 0 $\bar{1}$	–	–
3.......	tf	2 373 ± 13	2 360	4,99	1 $\bar{1}$ 1	0,15	0,978
4.......	tf+	2 731 ± 14	2 731	4,65	1 1 1	–	–
5.......	tf+	3 426 ± 16	3 430	4,16	1 $\bar{2}$ 1	–	–
6.......	tf+	4 187 ± 17	4 173	3,76	1 2 1	–	–
7.......	tf+	4 408 ± 18	4 444	3,67	1 1 2	0,25	0,711
8.......	TF	5 914 ± 21	5 913	3,17	2 0 0	–	–
9.......	m	6 477 ± 21	6 453	3,03	1 3 1	0,15	0,971
10.......	f	6 603 ± 22	6 600	2,998	$\bar{2}$ 1 1	–	–
11.......	tf+	6 786 ± 22	6 803	2,957	0 2 3	–	–
			6 803	–	0 3 2	–	–
			6 792	–	2 0 1	–	–
12.......	f	6 932 ± 22	6 932	2,926	2 2 $\bar{1}$	–	–
13.......	TF	7 637 ± 23	7 623	2,805	$\bar{2}$ 1 2	–	–
14.......	TF	7 972 ± 23	7 963	2,728	2 1 $\bar{3}$	–	–
15.......	F	8 623 ± 24	8 626	2,627	$\bar{1}$ 1 4	–	–
			8 619	–	1 3 2	–	–
16.......	m	9 559 ± 26	9 577	2,491	0 3 3	–	–
			9 571	–	1 4 1	–	–
17.......	F	10 610 ± 27	10 566	2,364	$\bar{2}$ 3 1	0,20	0,827
18.......	f+	11 025 ± 27	11 050	2,320	1 3 $\bar{5}$	–	–
19.......	ttf	11 159 ± 27	11 162	2,306	$\bar{2}$ 3 2	–	–
20.......	m+	12 000 ± 28	12 021	2,224	0 1 5	–	–
			12 021	–	0 5 1	–	–
			12 022	–	1 $\bar{5}$ 2	–	–
21.......	tf	13 740 ± 30	13 722	2,078	2 $\bar{4}$ 2	–	–
22.......	m	14 737 ± 31	14 748	2,006	1 3 $\bar{6}$	–	–
			14 728	–	3 $\bar{1}$ 1	–	–
			14 737	–	3 2 0	–	–
23.......	tf	15 938 ± 32	15 933	1,929	2 4 $\bar{5}$	–	–
24.......	m	16 371 ± 32	16 342	1,904	0 4 $\bar{6}$	–	–
			16 342	–	0 6 $\bar{4}$	–	–
			16 359	–	3 0 2	–	–
			16 373	–	3 3 $\bar{3}$	–	–
25.......	m	17 640 ± 33	17 637	1,834	0 3 5	–	–
			17 637	–	0 5 3	–	–

désoxygéné et sec; la filtration peut cependant être effectuée à l'air ambiant et le séchage avoir lieu dans les conditions déjà énoncées ci-dessus pour KHS.

ANALYSE CHIMIQUE. — Nous avons utilisé la méthode de dosage des polysulfures de Fecher et Berthold ([4]) dans laquelle les ions K^+ et S_3^{2-} sont titrés en solution aqueuse respectivement par protométrie et iodométrie. La teneur en soufre est également vérifiée après transformation en SO_2. Les différents dosages conduisent aux résultats suivants :

K^+ (calc. 44,84; Tr 43,5); S_3^{2-} (calc. 55,16; Tr 55,2).

Sous atmosphère inerte, K_2S_3 présente la fusion congruente à 279 ± 3°C (conditions décrites plus haut).

ÉTUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE. — Les diagrammes de diffraction X de K_2S_3 ont été réalisés au moyen du générateur Siemens Kristalloflex II (radiation K_α du cuivre, chambre cylindrique Debye-Scherrer de 360 mm de circonférence, échantillon placé dans un capillaire en verre scellé). Après corrections, le dépouillement a été effectué à l'aide d'une règle à coïncidences.

EXPLOITATION DES RÉSULTATS. — Les données fournies par les diagrammes de diffraction X sont traitées à l'aide d'un ordinateur IBM 1130 (taille de la mémoire centrale : 8 K-mots) en vue de la recherche du réseau de translation. L'algorithme utilisé est celui de Haendler et Cooney ([5]) perfectionné par deux d'entre nous (M. P. et B. M.) ([6]). L'examen d'environ 11 000 mailles conduit à proposer après diverses vérifications, la maille triclinique réduite primitive décrite dans le résumé. En admettant, sauf spécifications contraires, une erreur moyenne Δl de pointé des raies expérimentales égale à 0,1 mm, cette maille permet d'indexer convenablement les 63 raies observées. Pour des raisons d'encombrement, le tableau ne contient que les 25 premières raies observées et leurs indexations. L'affinement des paramètres est obtenu par un programme original fondé sur la méthode des moindres carrés ([6]), chaque indexation est affectée d'un poids g égal à l'unité si $\Delta l \leq 0,1$ mm, inférieur à l'unité si $\Delta l > 0,1$ mm. Dans les conditions indiquées, la reliabilité (portant sur les carrés des distances interréticulaires réciproques) est meilleure que 0,05 % pour l'ensemble des 161 indexations retenues. Les erreurs absolues données sur les paramètres correspondent aux incertitudes maximales admissibles.

En conclusion, la très basse symétrie du réseau de translation de K_2S_3 semble en rapport direct avec celle de l'anion polysulfure S_3^{2-}, et en l'état actuel des recherches, on peut augurer d'un fait semblable dans le cas du pentasulfure K_2S_5.

(*) Séance du 6 mars 1972.

([1]) T. G. PEARSON et P. L. ROBINSON, *J. Chem. Soc.*, 1931, p. 1304.

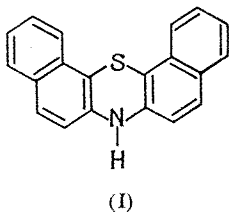
(2) C. D. WEST, *Z. Krist.*, 88, 1934, p. 97; E. ZINTL, A. HARDER et B. DAUT, *Z. Electrochemie*, 40, 1934, p. 588; Fiche ASTM 2-0989 (d'après J. GOUBEAU et coll., *Z. anorg. allgem. Chem.*, 35, 1938, p. 236).
(3) H. FOEPPL, E. BUSMANN et F. K. FRORATH, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 314, 1962, p. 12.
(4) F. FECHER et H. J. BERTHOLD, *Z. Anal. Chem.*, 138, 1953, p. 245.
(5) H. M. HAENDLER et W. A. COONEY, *Acta Cryst.*, 16, 1963, p. 1243.
(6) M. PROST et B. MENTZEN, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1123.

Laboratoire de Chimie minérale associé au C. N. R. S. n° 116,
Laboratoire de Cinétique chimique,
Laboratoire de Chimie industrielle et analytique,
Institut National des Sciences appliquées,
20, avenue Albert-Einstein,
69-Villeurbanne,
Rhône.

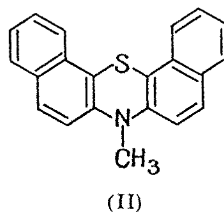
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la synthèse de la N-méthyl-dibenzo-(c, h) phénothiazine.* Note (*) de MM. **Pierre Jacquignon** et **Jacques André**, présentée par M. Georges Champetier.

Il est proposé une nouvelle voie d'accès à la N-méthyl-dibenzo-(*c*, *h*) phénothiazine par action de l'iodure de méthyle sur le dérivé N-potassique de la dibenzo-(*c*, *h*) phénothiazine. Des remarques sont apportées sur les méthodes de synthèse préconisées antérieurement.

Nous avons récemment examiné [1] les bandes de transfert de charge des complexes moléculaires formés entre la dibenzo-(*c*, *h*) phénothiazine et plusieurs hydrocarbures aromatiques condensés tels le benzo-(*a*) pyrène et divers dibenzopyrènes; ces investigations ont été entreprises dans le cadre de recherches sur le rôle des interactions moléculaires en cancérogenèse chimique. Afin de préciser la nature de la liaison dans ces complexes, il nous a paru intéressant d'étendre les expériences réalisées avec le composé (I) à son homologue la N-méthyl-dibenzo-(*c*, *h*) phénothiazine (II).



(I)



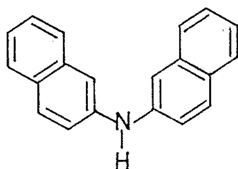
(II)

Les méthodes classiques d'alkylation sur l'azote (par l'intermédiaire de l'halogénure, ont surtout été utilisées dans la série de la phénothiazine en particulier pour préparer des substances à intérêt pharmacologique comme la chlorpromazine et la vesperine [3]. En 1959, Shirley et Tatum ont préparé [4] des N-alkylbenzophénothiazines (par action de R—Cl et NH_2Na sur le squelette de base) polysubstituées. Par contre, dans la série des dibenzophénothiazines Shirley et Gilmer [5] préconisent la métallation par le N-butylithium en précisant qu'elle se fait sur la position adjacente à l'azote (III); deux ans plus tard [6] ces mêmes chercheurs modifiant quelque peu leur technique isolent les N-méthyl-dibenzo-(*a*, *c*) et (*a*, *h*) phénothiazines. Aussi convenait-il, après avoir tenté de préparer (II) par les voies déjà décrites pour ses isomères, de suggérer une méthode pratique de synthèse, à savoir la métallation de (I) par le potassium et alkylation; accessoirement l'iodométhylation directe de (I) a été effectuée.

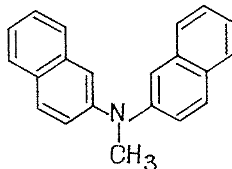
A. Préparation de (II) *via* la N-méthyl-N, N-β, β-dinaphtylamine (IV). — 1° *Amine tertiaire.* — Nous avons utilisé la méthode de Lieber et Somasekhara ([7]) : action du potassium sur la β, β-dinaphtylamine (V) et condensation d'ICH_3, F 115° [litt. ([7]) : F 115-117°]. Kym ([8]) et Rys ([9]) décrivent (IV) comme fondant respectivement à 124 et 140°.

2° *Cyclisation.* — Selon Kym, 5 g de (IV) sont chauffés au bain de Wood à 200° avec 2 g de fleur de soufre et une trace d'iode. Après traitement et chromatographie sur silice (Kieselgel : 0,05-0,2 mm; activité : 2-3), l'élution au benzène fournit 2,7 g d'un composé jaune qui recristallise du toluène en fines aiguilles. F 239° [litt. ([8]) : F 284°). Il s'agit donc de (I) et non (II) comme le montrent la CCM et le point de fusion mélangé.

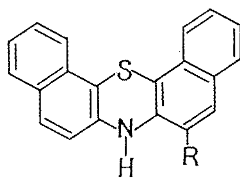
Une tentative de cyclisation par l'intermédiaire du chlorure de soufre a conduit au dérivé halogéné.



(V)



(IV)



(III)

B. Nouvelles préparations de (II). — *a.* 3 g de dibenzo-(*c*, *h*) phénothiazine (I) sont solubilisés dans 80 ml de toluène anhydre à l'ébullition et sous atmosphère d'azote sec. On additionne avec précaution et par petites portions 0,5 g de potassium et la solution devient vert pâle; on chauffe ensuite 3 h au reflux. A la solution refroidie sont alors ajoutés 1,7 g d'iodure de méthyle (léger excès) et l'ensemble est abandonné une nuit. Après filtration du précipité et recristallisation dans le benzène, on recueille 1,3 g de fines paillettes jaunes (R = 43 %) donnant avec H_2SO_4 une halochromie bleue violette ($C_{21}H_{15}NS$, calculé %, C 80,4; H 4,8; N 4,4; trouvé %, C 80,3; N 4,9; N 4,3). F 303° (l'insolubilité de la substance n'a pas permis d'effectuer le spectre de RMN). La spectrométrie de masse présente un pic de masse M 313 et un autre M—CH_3 à 298. Le composé (II) n'avait donc jamais été décrit à l'état pur jusqu'à ce jour.

b. 3 g de dibenzo-(*c*, *h*) phénothiazine sont solubilisés dans 100 ml d'éthanol absolu additionnés de 3,8 g d'iodure de méthyle et chauffés [technique inspirée de Bernthsen ([10])] 12 h à l'autoclave à 200°. Le précipité obtenu après refroidissement recristallise du benzène en petites paillettes jaunes : F 303° (R = 0,1 g). Pas de dépression du point de fusion avec le produit isolé en *a*.

c. Preuve de structure. — Nous avons procédé à la désulfuration de (II) selon la méthode de Shirley ([5]) par le nickel de Raney mais dans l'alcool isoamylique absolu ce qui après purification conduit à l'amine tertiaire (IV), F 115°, structure confirmée par l'identité des spectres de masse et de résonance magnétique nucléaire (ainsi que par l'analyse centésimale) montrant que le groupement méthyle a bien été fixé sur l'azote.

En résumé : On peut voir qu'après avoir repris certains travaux partiellement contradictoires, nous avons préparé par deux voies non encore utilisées pour cette molécule la N-méthyl dibenzo-(*c*, *h*) phénothiazine qui n'avait pas été décrite avec exactitude jusqu'à ce jour.

(*) Séance du 13 mars 1972.

([1]) J. André, F. Périn, P. Jacquignon, D. Cros et P. Viallet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 3906.
([2]) J. M. Moyer, V. Kinross-Wright et R. M. Finney, *Arch. Internat. Médec.*, 95, 1955, p. 202.
([3]) H. Yale, F. Sowinski et J. Bernstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 4376.
([4]) D. A. Shirley et W. E. Tatum, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 496.
([5]) D. A. Shirley et J. C. Gilmer, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 4421.
([6]) D. A. Shirley, J. C. Gilmer et W. D. Waters, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 5260.
([7]) E. Lieber et S. Somasekhara, *J. Org. Chem.*, 1960, p. 156.
([8]) O. Kym, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 23, 1890, p. 2460.
([9]) C. Ris, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 20, 1887, p. 2619.
([10]) A. Bernthsen, *Lieb. Annal.*, 230, 1885, p. 88.

Institut de Chimie
des Substances naturelles
du Centre National
de la Recherche Scientifique,
91-*Gif-sur-Yvette,*
Essonne.

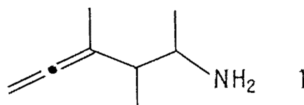
CHIMIE ORGANIQUE. — *Un cas de participation dans la désamination nitreuse d'une amine β-allénique.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Dulcère**, **Maurice Santelli** et **Marcel Bertrand**, présentée par M. Henri Normant.

Un cas très net de transposition homoallénylique a été observé au cours de la désamination nitreuse de l'amino-5 diméthyl-3.4 hexadiène-1.2 thréo.

Les résultats expérimentaux fournis par la désamination nitreuse de six amines β-alléniques montrent que dans la majorité des cas, les seuls produits obtenus sont l'alcool et l'acétate de même squelette que l'amine étudiée.

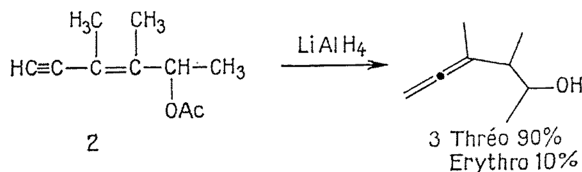
Néanmoins, un faible taux de participation du système cumulé a été mis en évidence au cours de la désamination nitreuse d'une amine acyclique ramifiée (¹).

Pour confirmer ce résultat, nous avons examiné le comportement de l'amino-5 diméthyl-3.4 hexadiène-1.2 **1**.



Cette amine peut exister sous deux formes diastéréoisomères, mais nous avons étudié l'isomère thréo qui est le plus facilement accessible par synthèse (²).

En effet, la réduction de l'acétate **2** par $LiAlH_4$ donne principalement l'alcool allénique **3** de configuration thréo, et il est possible de préparer l'amine **1** à partir du tosylate correspondant **4** en utilisant la méthode de Gabriel.



Le fait que la configuration de l'amine ainsi obtenue soit thréo nous oblige à admettre qu'il y a rétention de configuration au cours de la substitution du groupement tosylate par l'anion phtalimide. Ce résultat, *a priori* surprenant, est imputable à la présence de l'enchaînement allénique qui

participe au départ de groupement libérable et autorise une substitution avec rétention par retour externe. On note en effet qu'un résultat analogue est observé dans l'acétolyse des tosylates β-alléniques : parmi les produits isolés, se trouve une fraction constituée par l'acétate allénique obtenu avec rétention de configuration [3].

La synthèse de **1** thréo est résumée dans le schéma 1.

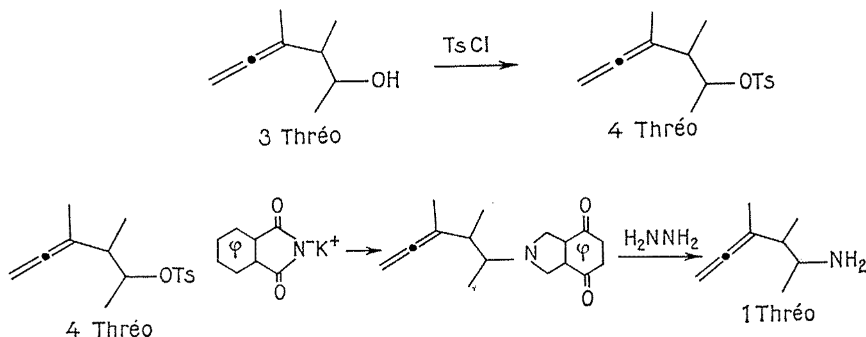
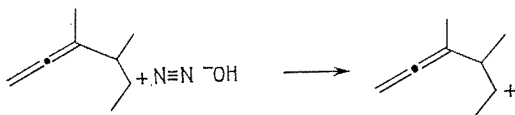


Schéma 1

La désamination nitreuse de l'amine **1** est effectuée à 50°C à l'aide du nitrite de *n*-butyle en solution dans le mélange chloroforme-acide acétique (80-20 %) [4], parallèlement à l'hydrolyse du tosylate **4** (H_2O-dioxanne, tampon : CO_3Ca, 80°C). Les résultats de ces deux expériences sont rassemblés dans le tableau. On remarque que les produits provenant de la désamination de **1** et de l'hydrolyse de **4** sont identiques, mais que les produits cyclisés issus de la participation de l'enchaînement allénique sont plus abondants dans la désamination de **1** (81 %) que dans l'hydrolyse de **4** (69 %).

Le fait important est qu'on observe une inversion totale de configuration du carbone fonctionnel. Ce résultat déjà démontré à propos de l'hydrolyse des tosylates β-alléniques [5] permet d'exclure l'intervention comme intermédiaire d'un carbocation allénique plan :



On peut donc conclure que la transposition homoallénylique observée au cours de la désamination nitreuse correspond à une véritable susbsti-

tution nucléophile intramoléculaire, comme on peut le constater en raisonnant sur l'un des deux énantiomères thréo (*schéma* 2).

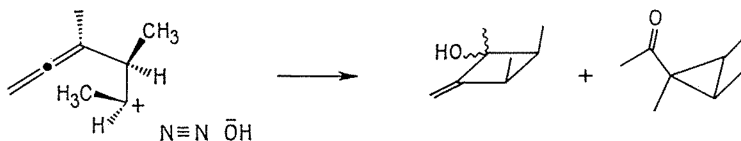


Schéma 2

Bien qu'elle paraisse se manifester surtout dans le cas des substrats très ramifiés ([1]), la transposition homoallénylique qu'accompagne la désamination nitreuse présente les mêmes caractéristiques stéréochimiques que la solvolyse des tosylates β-alléniques.

	O	OH	OH	OH	OAc
thréo NH_2 Bu ONO + AcOH	27%	32%	22%	1%	18%
thréo OTs H_2O-Dioxanne-CO_3Ca	10%	34%	25%	31%	

(*) Séance du 31 janvier 1972.

([1]) J.-P. Dulcère, M. Santelli et M. Bertrand, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1087.

([2]) J.-P. Dulcère, B. Ragonnet, M. Santelli et M. Bertrand, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 975.

([3]) M. Santelli et M. Bertrand, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 3699.

([4]) J. Levisalles et J. F. Mouchard, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 678.

([5]) M. Bertrand et M. Santelli, *Chem. Comm.*, 1968, p. 718.

Laboratoire
de Synthèse organique A,
Faculté des Sciences,
place Victor-Hugo,
13-Marseille,
Bouches-du-Rhône.

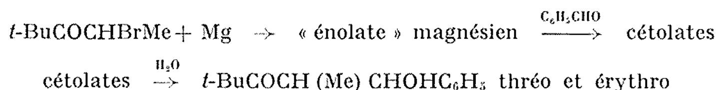
CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréochimie de la condensation aldolique : réaction d'un énolate magnésien sur le benzaldéhyde.* Note (*) de MM. **Jacques-Émile Dubois** et **Pierre Fellmann**, présentée par M. Henri Normant.

Le magnésien de la bromo-2 diméthyl-4.4 pentanone-3 possède la structure énolate, de configuration Z. La considération de cette forme 0-métallée permet de comprendre la stéréochimie de la condensation du magnésien avec le benzaldéhyde, qui conduit spécifiquement au cétol érythro, sous contrôle cinétique, et au cétol thréo, sous contrôle thermodynamique.

Les travaux sur la stéréochimie de la condensation aldolique, menés au laboratoire, ont abouti à l'élaboration d'un modèle d'état de transition [1], reposant sur l'hypothèse d'une structure énolate. Il nous a semblé, dès lors, nécessaire de préciser la nature des entités réagissantes.

Dans la présente Note, nous mettons en évidence l'existence d'une telle structure et, par l'analyse du cours stéréochimique d'une cétolisation mixte, nous montrons la cohérence entre les résultats des études dynamique et statique de l'énolate.

Ainsi, nous avons préparé le magnésien de la bromo-2 diméthyl-4.4 pentanone-3, par action du magnésium, dans l'éther éthylique, selon Malmgren [2].



$$t\text{-BuCOCHBrMe} + \text{Mg} \rightarrow \text{« énolate » magnésien} \xrightarrow{C_6H_5CHO} \text{cétolates}$$

$$\text{cétolates} \xrightarrow{H_2O} t\text{-BuCOCH(Me)CHOHC}_6\text{H}_5 \text{ thréo et érythro}$$

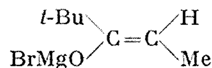
Sa condensation sur le benzaldéhyde conduit, après hydrolyse, aux hydroxy-1 phényl-1 triméthyl-2.4.4 pentanones-3 thréo (R, S et S, R) et érythro (R, R et S, S) [3].

Détermination de la structure énolate magnésien. — L'étude spectroscopique de la solution magnésienne issue de t-BuCOCHBrMe (limpide et homogène, tout au moins jusqu'à un titre 1,5 M) a permis d'établir la structure énolate magnésien t-BuC (OMgBr) = CHMe. Nous observons en RMN :

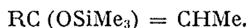
$$\delta(\text{CH}) = 4,58 — \delta(\text{CH}_3) = 1,72 — \delta(t\text{-Bu}) = 1,18.10^{-6} \quad \text{et} \quad J(\text{CHMe}) = 7 \text{ Hz}.$$

Ces valeurs sont celles qu'on attend pour une structure énolate [4] et seraient très différentes pour une structure C-métallée. En infrarouge, la double liaison C=C absorbe à 1650 cm^{-1} [5] et en ultraviolet aucune bande n'est décelable au-dessus de 190 nm.

D'autre part, nous avons attribué à cet énolate la configuration Z (*t*-Bu et Me *trans*).



En effet, soumis à l'action du triméthylchlorosilane selon Stork [6], il conduit à l'énoxysilane *t*-BuC $(OSiMe_3)$ = CHMe


(δ (CH) = 4,57 — δ (Me) = 1,49 — δ (*t*-Bu) = 1,00.10^{-6} dans CCl_4; $\nu_{C=C}$: 1662 cm^{-1}),

dont la stéréochimie (configuration Z) a été établie par analyse des données infrarouges dans la série des composés

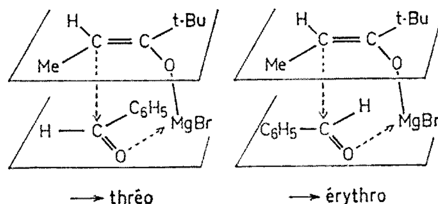
RC $(OSiMe_3)$ = CHMe.

CONDENSATION STÉRÉOSPÉCIFIQUE AVEC LE BENZALDÉHYDE. — Une solution d'énolate, identique à celle ayant servi aux analyses spectroscopiques, a été condensée, à 20°C, avec une quantité stœchiométrique de benzaldéhyde. La réaction a été suivie à l'aide de prélèvements effectués à des temps variables, hydrolysés et analysés [7].

Nous avons constaté que la réaction est réversible et observé une variation importante des proportions des deux cétolates diastéréoisomères en fonction du temps. Sous contrôle cinétique, le composé érythro se forme stéréospécifiquement [[8], [9]]. L'équilibration qui, dans ce cas est très lente, entraîne la disparition totale de l'érythro au profit du cétolate thréo.

Contrôle	% érythro	% thréo
Cinétique	> 95	< 5
Thermodynamique	< 5	> 95

Si nous appliquons, à la réaction étudiée, le modèle d'état de transition (attaque perpendiculaire, pont cationique), proposé antérieurement [1], pour un milieu non dissociant, nous constatons une concordance satisfaisante entre la théorie et l'expérience, à condition d'adopter, pour le réactif antagoniste de l'aldéhyde, la structure énolate de configuration Z.



Par la considération des deux schémas d'état de transition possibles, il apparaît que la configuration d'énergie la plus basse est érythro : les interactions, déterminantes, entre *t*-Bu et C_6H_5, sont minimales.

CONCLUSION. — L'étude statique du réactif magnésien nous a révélé l'existence d'un énolate, à l'exclusion d'un composé C-métallé. D'autre part, l'interprétation de la stéréochimie dynamique de la cétolisation nécessite l'hypothèse d'une telle structure. Il est donc raisonnable d'envisager *un énolate comme entité réagissante dans la condensation aldolique envisagée.*

Actuellement, nous poursuivons l'extension de ce travail par l'examen des effets de structure et de milieu.

(*) Séance du 14 février 1972.

(1) J. E. DUBOIS et M. DUBOIS, *Chem. Comm.*, 1968, p. 1567.

(2) S. MALMGREN, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 36, 1903, p. 2608.

(3) La configuration de ces cétols a été déterminée par une corrélation entre les constantes physicochimiques (infrarouge, RMN) d'une famille de composés homologues et celles d'un produit de référence MeCOCH (Me) $CHOHC_6H_5$ *p*-NO_2 dont la synthèse stéréospécifique a été réalisée par Stiles. M. STILES, R. R. WINKLER, Y. L. CHANG et L. TRAYNOR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 3337.

(4) En outre, elles sont en accord avec les valeurs obtenues par Stork et Hudrlik pour des énolates dérivés de cyclanones. G. STORK et P. F. HUDRLIK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 4464.

(5) Remarquons que cette valeur est sensiblement plus élevée que celles observées pour des magnésiens allyliques, homologues structuraux des énolates. B. GROSS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3605.

(6) G. STORK et P. F. HUDRLIK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 4462.

(7) Le dosage des mélanges cétoliques a été réalisé en RMN par mesure des aires des signaux CHOH. Constantes RMN des cétols *t*-BuCOCH (Me) $CHOHC_6H_5$ (solvant C_6D_6) thréo : δ (*t*-Bu) = 1,01; δ (CHOH) = $4{,}74.10^{-6}$ et J (CHCH) = 8 Hz; érythro : δ (*t*-Bu) = 0,80; δ (CHOH) = $4{,}84.10^{-6}$ et J (CHCH) = 6 Hz.

(8) Il est à remarquer que la stéréosélectivité, érythro (R, R et S, S) observée ici, est opposée à celles enregistrées, en milieu non dissociant, avec la cyclopentanone (1) dont l'énolate possède la configuration E.

(9) Dans des réactions apparentées, entre le benzaldéhyde et un orgamétallique issu de CH_3CHBrX, il a été observé des stéréosélectivités quasi-semblables, pour X = CO_2CH_3, $CONH_2$ et CN, nettement différentes de celle enregistrée ici, avec X = CO*t*-Bu. J. CANCEILL et J. JACQUES, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 239.

Laboratoire
de Chimie organique physique,
associé au C. N. R. S.,
Université de Paris VII,
1, *rue Guy-de-la-Brosse,*
75-*Paris,* 5e.

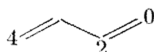
CHIMIE ORGANIQUE. — *Orientation des additions d'organométalliques sur les carbonyles conjugués : influence de la mollesse des réactifs.* Note (*)

de Mlle **Odile Eisenstein**, MM. **Jean-Michel Lefour**, **Christian Minot**, **Nguyên Trong Anh** et **Georges Soussan**, présentée par M. Henri Normant.

Il est suggéré qu'à côté des facteurs coulombiens et stériques, la mollesse des réactifs peut influer sur l'orientation des additions d'organométalliques sur les carbonyles conjugués.

Gilman et Kirby ([1]) ont observé que sur un carbonyle conjugué, un organométallique « réactif » s'ajoute de préférence en 1, 2 alors qu'un organométallique « peu réactif » tend à donner une addition conjuguée. Cette remarque s'explique simplement si on admet : *a.* que le principe de Pearson ([2]) est applicable à ces réactions; *b.* qu'un organométallique « réactif » (resp. « peu réactif ») est dur (resp. mou).

Justification de l'hypothèse *a.* — Les additions d'organométalliques sur les carbonyles conjugués, étant généralement ioniques, peuvent être considérées comme des réactions acide-base, au sens de Pearson ([2]). Comme les carbones C-2 et C-4 sont des acides de forces très voisines, il paraît raisonnable de supposer qu'à côté des facteurs stériques et coulombiens, la mollesse des réactifs joue un rôle dans l'orientation 1,2 ou 1,4 de l'addition



Nous postulons donc qu'un organométallique mou (dur) attaque de préférence le centre mou (dur) du carbonyle conjugué, défini comme étant l'atome possédant le plus grand (petit) coefficient dans la plus basse O. M. vacante. A quelques exceptions près, sur une centaine d'exemples calculés ([3]), l'atome C-4 est plus mou que l'atome C-2.

Justification de l'hypothèse *b.* — Une justification rigoureuse reste encore difficile, la structure des organométalliques n'étant généralement pas connue. Cependant, une justification approchée peut être obtenue de la manière suivante :

Nous admettons ([2]) que plus le cation M^+ est mou (dur), plus la liaison R—M de l'organométallique est covalente (ionique) et plus R^- sera mou (dur). Nous avons calculé ([3]) la dureté des cations M^+ par la formule théorique de Klopman ([4]) et avons obtenu la classification suivante :

Durs : Li^+, K^+, Na^+, Ca^+.

Moyens : Al^+, Mg^+, Be^+.

Mous : Cd^+, Ag^+, Cu^+, Hg^+.

Les prédictions basées sur les hypothèses *a* et *b* sont dans l'ensemble en accord avec l'expérience [(1), (5) à (8)]. Il est connu que les organoalcalins et les organocalciques (5) s'ajoutent de préférence en 1,2. Les organomagnésiens (5) et organoaluminiques (6) donnent souvent des mélanges. Les cadmiens (7) et les cuprates (8) conduisent essentiellement aux dérivés d'addition 1,4.

Parler de dureté d'un organométallique au lieu de sa « réactivité » n'est pas qu'un simple changement de vocabulaire. D'une part, cela permet une classification non empirique des réactifs. D'autre part, l'introduction du principe de Pearson permet de rationaliser de nombreux résultats expérimentaux dont la règle de Gilman et Kirby ne rend pas compte. Citons en particulier :

1° La règle de Gilman et Kirby montre qu'on peut modifier l'orientation de l'addition en changeant la nature du cation métallique. Si notre interprétation est juste, on pourra également modifier l'orientation d'une manière prévisible en jouant sur la mollesse relative de R^- ou des centres C-2 et C-4 du carbonyle conjugué. Examinons successivement chaque facteur.

Influence de la structure du carbonyle conjugué. — Utilisant la méthode de perturbation de Klopman (3), nous avons calculé (3) les énergies d'interaction d'un anion R^- avec les centres C-2 et C-4 des aldéhydes, esters, méthylcétones et phénylcétones ayant même squelette. Quand R^- est très mou, l'attaque en C-4 est toujours préférée. L'augmentation de la dureté de R^- favorise de plus en plus l'attaque en C-2 et à un moment donné, l'ordre de préférence est inversé. Sur une dizaine de séries homologues, systématiquement le renversement se produit d'abord pour l'aldéhyde, puis la méthylcétone et l'ester et enfin la phénylcétone. Comme les magnésiens et aluminiques sont de dureté moyenne (*vide supra*), le calcul précédent donne une explication théorique des observations de Kohler (9), Lüttringhaus (10) et Baba (6).

Influence de R^-. — Un carbone sp^2 étant plus dur qu'un carbone sp^3, on peut s'attendre à ce qu'un magnésien vinylique ou phénylique donne moins d'addition 1,4 qu'un alkylmagnésium, toutes choses égales par ailleurs. C'est bien ce qui est observé [(11), (12), (13)]. Ainsi, sur le cinnamate d'éthyle, les magnésiens vinyliques (11) donnent exclusivement l'addition 1,2 alors que le chlorure de *t*-butylmagnésium (12) donne l'addition 1,4.

Les groupes alkyles étant attracteurs d'électrons (14), plus R^- est substitué, plus il doit être mou. Effectivement, de nombreux groupes de chercheurs (15) ont trouvé que la facilité d'addition conjuguée croît dans le sens :



$$R = Me, Et < R = i\text{-}Pr, t\text{-}Bu < R = t\text{-}Am.$$

2° Nos raisonnements doivent pouvoir s'appliquer également à d'autres réactions ioniques. C'est ainsi que dans les réactions de Michael, l'addi-

tion 1,4 ne peut s'expliquer par les charges nettes, celle de C-4 étant plus faible que celle de C-2. Par contre, cette orientation se comprend aisément en remarquant que le réactif est en général un anion conjugué, donc assez mou.

Les additions sur les octalones constituent une deuxième série d'exemples. Le cyanure de potassium s'additionne exclusivement en 1,4 ([16]) tandis que l'iodure de méthylmagnésium même en présence de bromure cuivreux, donne encore un mélange ([17]). Ces résultats sont en accord avec la classification de Pearson ([2]) dans laquelle CN^- est bien plus mou que CH_3^-.

Enfin, pendant la rédaction de ce manuscrit, Chalvet et coll. ([18]) ont publié une étude de la réactivité des sels de pyrylium vis-à-vis des magnésiens. Les phénomènes d'orientation y sont expliqués par des arguments très proches des nôtres. Comme les substrats étudiés (sels de pyrylium et carbonyles conjugués) sont complètement différents, on peut raisonnablement considérer que leur travail et le nôtre se confirment mutuellement.

MM. les Professeurs M. Fétizon et P. Fréon ont manifesté leur intérêt à ce travail.

(*) Séance du 13 mars 1972.

([1]) H. Gilman et R. H. Kirby, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 2046.
([2]) R. G. Pearson, *J. Chem. Ed.*, 45, 1968, p. 581 et 643; J. Seyden-Penne, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3871 et références citées.
([3]) Le détail des calculs sera publié ultérieurement.
([4]) G. Klopman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 223.
([5]) T. Eicher, in *The chemistry of the carbonyl group*, S. Patai Ed., Interscience, London, 1966, p. 621.
([6]) Y. Baba, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 41, 1968, p. 928.
([7]) M. Göçmen et G. Soussan (à paraître).
([8]) Luong Thi Ngoc Tuyet et H. Rivière, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 1579 et 1583 et références citées.
([9]) E. P. Kohler, *Amer. Chem. J.*, 31, 1904, p. 642; 38, 1907, p. 551.
([10]) A. Lüttringhaus et K. Scholtis, *Ann. Chem.*, 557, 1947, p. 70.
([11]) C. Lumbroso et P. Maitte, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 315.
([12]) R. C. Fuson et L. I. Krimen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 1049.
([13]) E. P. Kohler et M. C. Burnley, *Amer. Chem. J.*, 43, 1910, p. 412.
([14]) J. I. Brauman et L. K. Blair, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 6561; 91, 1969, p. 2126. — J. R. Grundwell et J. F. Sebastian, *Tetrahedron*, 27, 1971, p. 4387 et références citées.
([15]) Citons, *inter alia*, P. G. Stevens, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 1112; F. C. Whitmore et G. W. Pedlow, *Ibid.*, 63, 1941, p. 758; M. E. Smith, B. Chase et R. Rhodes, *Ibid.*, 66, 1944, p. 1547; E. R. Alexander et G. R. Coraor, *Ibid.*, 73, 1951, p. 2721; J. Dreux, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1954, p. 1309. *Voir* aussi ([12]).
([16]) O. R. Rodig et N. J. Johnson, *J. Org. Chem.*, 34, 1969, p. 1942.
([17]) A. J. Birch et R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 1943, p. 501.
([18]) O. Chalvet, C. Decoret, J. Dreux, A. Safieddine et J. Royer, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 716.

Laboratoire de Stéréochimie,
Bât. 420
et
Laboratoire
de Chimie organométallique,
Bât. 411,
Université Paris-Sud,
Centre d'Orsay,
91-*Orsay, Essonne.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'analogues du cannabichromène dérivant de la phloroacétophénone.* Note (*) de MM. **Georges Combes**, **Jean-Louis Montero** et **François Winternitz**, transmise par M. Max Mousseron.

La condensation baso-catalysée de la phloroacétophénone avec le citral conduit à un monochromène dont les réactions d'isomérisation en milieu acide et par voie photochimique ont été étudiées.

La réaction de condensation de la phloroacétophénone avec le citral en milieu pyridinique [(1), (2), (3)] est une voie simple pour obtenir la desbenzylidènerubranine **1** *a* qui, par aldolisation avec l'aldéhyde-benzoïque, conduit à la rubranine **1** *b*. Cette dernière est obtenue aussi, directement, par action du citral sur la pinocembrine (4). En réalité, la première de ces réactions est plus complexe; parmi les produits secondaires, on a pu mettre en évidence [(2), (3)] un bichromène (20 %), cependant, selon les conditions de la réaction, on observe la formation d'un bicyclobutane **2** (2 %) et d'un monochromène **3** (40 %) séparés par chromatographie sur « Florisil ».

Bicyclobutane **2** (éther de pétrole-éther 98 : 2), F 138-139°, $C_{28}H_{36}O_4$; M^+ 436; spectre infrarouge (KBr) : $\nu_{C=O}$ 1610 cm^{-1}; RMN (5) (*voir* tableau).

Monochromène **3** *a* (éther de pétrole-éther 70 : 30); huile, $C_{18}H_{22}O_4$; M^+ 302; spectre infrarouge (film) : $\nu_{C=O}$ 1650 cm^{-1}, $\nu_{C=C}$ 1575 cm^{-1}, ν_{OH} 3 280 cm^{-1}; spectre ultraviolet (éthanol) λ_{max} nm (ε), 286 (36 840); RMN (*voir* tableau).

Dérivé monoacétylé **3** *b*; huile, $C_{20}H_{24}O_5$; M^+ 344; RMN (*voir* tableau). Dérivé diacétylé **3** *c*, F 98°, $C_{22}H_{26}O_6$; M^+ 386; RMN (*voir* tableau).

L'irradiation du bichromène conduit également au bicyclobutane. Nous avons particulièrement étudié les réactions d'isomérisation à partir du monochromène **3**.

Traité par l'acide *d*-camphosulfonique en milieu benzénique, il conduit à trois produits d'isomérisation dans le rapport 2 : 1 : 3 séparés par chromatographie sur « Florisil ».

a. Un dérivé tricyclique **4** *a* (éther de pétrole-éther 85 : 15), F 115°, $C_{18}H_{22}O_4$; M^+ 302; spectre infrarouge (KBr) : $\nu_{C=O}$ 1650 cm^{-1}; $\nu_{C=C}$ 1585 cm^{-1}; spectre ultraviolet (éthanol) λ_{max} nm (ε), 294 (20 500); $(\alpha)_D^{25}$ — 3° (c = 1, $CHCl_3$); RMN (*voir* tableau). Dérivé acétylé **4** *b*, F 136-138°, $C_{20}H_{24}O_5$; M^+ 344; spectre infrarouge (KBr) : $\nu_{C=O}$ 1640 cm^{-1}; $\nu_{C=C}$ 1580 cm^{-1}; $\nu_{acétate}$ 1770 cm^{-1}; spectre ultraviolet (éthanol) λ_{max} nm (ε), 293 (14 600); $(\alpha)_D^{25}$ — 3°,5 (c = 1, $CHCl_3$); RMN (*voir* tableau).

TABLEAU (9)

Dérivés	R′	R″	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)
1 *a*...	Ac	H	1,58	1,11	1,38	2,75	2,62	6,03	13,33
6....	H	Ac	1,53	1,08	1,44	2,81	2,61	6,01	13,61
3 *a*...	H	H	1,66	1,58	1,45	5,11	2,69	5,96	13,80
3 *b*...	H	Ac	1,66	1,58	1,46	*d* : 6,33	2,69	6,26	13,30 2,30
3 *c*...	Ac	Ac	1,66	1,58	1,43	*d* : 6,40	2,51	6,48	2,16 2,30
4 *a*...	H		1,90	1,62	1,32	4,23	2,60	5,95	14,18 9,46
4 *b*...	Ac		1,92	1,64	1,35	4,32	2,50	6,10	13,83 2,36
5....	Ac		–	–	1,51	4,00	2,54	6,22	13,83 2,36
7 *a*...	H	H	1,90	1,63	1,44	4,40	2,60	5,90	13,70 9,10
7 *b*...	Ac	Ac	1,85	1,65	1,36	4,14	2,50	6,41	2,19 2,26
8....	Ac	H	0,70	1,40	1,40	*d* : 3,20	2,65	5,91	13,00 6,66
9....	H	Ac	0,78	1,45	1,36	*d* : 3,20	2,65	6,01	13,40 2,17

	gem-diméthyles		méthyles angulaires	Ar—OH
2...	1,36	0,76	0,76	13,80

(a) C_9—CH_3; (b) C_{10}—H_3; (c) C_7—H_3; (d) C_3—H; (e) R = CO—CH_3; (f) Ar—H (g) Ar—OHR′

L'ozonolyse de **4** *b* conduit à une cétone **5**, F 140°, $C_{17}H_{18}O_6$; M^+ 318; spectre infrarouge (KBr) : $\nu_{C=O}$ (cyclohexanone) 1720 cm^{-1}; RMN (*voir* tableau).

b. Un dérivé tétracyclique **6** (éther de pétrole-éther 90 : 10), isomère de la desbenzylidènerubranine **1** *a*, provenant de la coupure du cycle A chromanique et recyclisation après rotation de 180° autour de la liaison benzylique, F 170° (éther-hexane), $C_{18}H_{22}O_4$; M^+ 302; spectre infrarouge (KBr) : $\nu_{C=O}$ 1620 cm^{-1}; spectre ultraviolet (éthanol): λ_{max} nm (ε), 235 (15 200), 293 (8 200), 335 (3 020); λ_{min} nm (ε), 255 (1210); $(\alpha)_D^{25}$ — 3° (c = 1, $CHCl_3$); RMN (*voir* tableau).

c. Enfin **7** *a* (éther de pétrole-éther 80 : 20) isomère de **4**, provenant de l'ouverture acido-catalysée de **6** et qui est la forme thermodynamiquement la plus stable, F 226-228° (éther-hexane), $C_{18}H_{22}O_4$; M^+ 302; spectre infrarouge (KBr) : $\nu_{C=O}$ 1620 cm^{-1}; ν_{OH} 3 200 cm^{-1}; spectre ultraviolet (éthanol) : λ_{max} nm (ε), 295 (24 300), 236 (18 900); $(\alpha)_D^{25}$ — 2°,5 (c = 1, $CHCl_3$); RMN (*voir* tableau). Le composé **8** *a* donne un diacétate **8** *b*, huile, $C_{22}H_{26}O_6$; M^+ 386; RMN (*voir* tableau).

L'isomérisation par voie photochimique (ultraviolet, HPK 125 W, Philips, acétone-alcool tert-butylique 1 : 1) du monochromène **3** donne deux dérivés **8** (40 %) et **9** (60 %), séparés par chromatographie sur Florisil.

Cyclobutane **8** (éther de pétrole-éther 99 : 1), F 184-185° (pentane), $C_{18}H_{22}O_4$; M^+ 302; spectre infrarouge (KBr) : $\nu_{C=O}$ 1610 cm^{-1}; ν_{OH} 3280 cm^{-1}; spectre ultraviolet (éthanol) : λ_{max} nm (ε), 294 (25 070), 230 (21 140); RMN (*voir* tableau).

Cyclobutane **9** (éther de pétrole-éther 95 : 5), F 164-165° (pentane), $C_{18}H_{22}O_4$; M^+ 302; spectre infrarouge (KBr) : $\nu_{C=O}$ 1615 cm^{-1}; ν_{OH} 3 550, 3 400 et 3110 cm^{-1}; spectre ultraviolet (éthanol) : λ_{max} nm (ε), 294 (22 200), 230 (21100); λ_{min} nm (ε), 331 (7 200); RMN (*voir* tableau).

Les structures de **8** et **9** correspondent à celles déterminées par Crombie ([6]) pour le cannabicyclol provenant de la cyclisation de la conformation β du monochromène correspondant alors que, la cyclisation de la conformation α conduirait au cannabicyclol de Korte ([7]), ce qui n'est pas le cas. En effet, les spectres de RMN HA 100 de **8** et de **9** montrent que le proton benzylique couplé avec le proton du cyclobutane sur le carbone **2** apparaît sous la forme d'un doublet à 3,20 (J = 9,5 c/s). Ce doublet est élargi par un faible couplage à longue distance avec le proton du carbone **4**. Le proton du carbone **2** est couplé avec les protons des carbones **3** et **4** et donne un quartet à 2,45 (J_1 = 7 c/s, J_2 = 9,5 c/s) qui est partiellement collapsé par irradiation dans la région du proton benzylique. Inversement, l'irradiation du quartet provoque la modification du doublet dû au proton benzylique.

Bien que la rubranine, étant optiquement inactive, semble provenir de la condensation de la pinocembrine du bois de rose et du citral (dérivant

du linalool) catalysée par l'anibine ([8]) du bois, ces premiers produits d'isomérisation présentent des analogies structurales intéressantes avec les cannabinoïdes naturels.

(*) Séance du 13 mars 1972.

([1]) L. Crombie et P. Ponsford, *Chem. Comm.*, 1968, p. 368.

([2]) G. Combes, Ph. Vassort et F. Winternitz, *Tetrahedron*, 26, 1970, p. 5981; G. Combes, J. L. Montero et F. Winternitz, Note à la Société Chimique, février 1970; J. L. Montero, *Thèse de Chimie organique*, 12 juin 1970 (Montpellier).

([3]) V. Kane et T. Grayek, *Tetrahedron Letters*, 43, 1971, p. 3991.

([4]) W. M. Bandaranayake, L. Crombie et D. A. Whiting, *Chem. Comm.*, 1969, p. 58.

([5]) L. Crombie et R. Ponsford, *Tetrahedron Letters*, 55, 1968, p. 5771.

([6]) B. Yagen et R. Mechoulam, *Tetrahedron Letters*, 60, 1969, p. 5353.

([7]) V. Claussen, F. von Spulak et F. Korte, *Tetrahedron*, 24, 1968, p. 1021.

([8]) W. B. Mors, O. R. Gottlieb et C. Djerassi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 4504.

([9]) Les spectres de RMN sont déterminés en solution dans le chloroforme deutérié avec un appareil « Varian » A 60; les déplacements chimiques sont exprimés en δ (10^{-6}).
Les spectres de masse sont déterminés avec un appareil « C.E.C. » 21 110 C, sous 70 eV.

Laboratoire de Recherches
associé n° 30 du C. N. R. S.,
E. N. S. C. M.,
8, *rue de l'École-Normale*,
34-*Montpellier, Hérault.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle voie de synthèse d'amines cycliques β-fluorées.* Note (*) de MM. **Roger Guedj**, **Roger Nabet** et **Tamsir Wade** [1], transmise par M. Max Mousseron.

Les auteurs proposent une méthode de synthèse permettant d'accéder aux amines cycliques β-fluorées par l'intermédiaire du phényltétrafluorophosphoranne. Ils l'appliquent en particulier à la synthèse d'amines comportant un fluor benzylique dérivées du phényl-1 fluoro-1 chloro-2 éthane.

L'introduction d'un seul atome de fluor en une position donnée au sein d'un molécule organique reste assez délicate, en particulier lorsque l'on veut substituer un groupement hydroxyle par un atome de fluor. Néanmoins de nombreux auteurs ont apporté une forte contribution à la solution de ce type de problème en utilisant en particulier la trifluoro-1.1.2 chloro-2 triéthylamine [(2), (3)]. Toutefois, il est souvent difficile de conserver l'atome de fluor lors des réactions ultérieures. L'échelle qualitative de stabilité des molécules fluorées suit approximativement la séquence suivante :



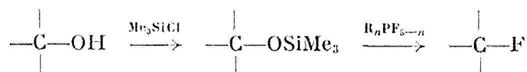
$$—C{=}CF > —CH_2F > —CHF.$$

Les atomes de fluor benzyliques ont la réputation d'être instables, sutout quand ils sont du type φ-CHFR. Mais on peut remarquer que certains travaux et plus particulièrement ceux de Jullien, Baklouti et Aranda [(4), (5)] signalent l'obtention de composés du type φ-CHFR avec cependant des produits résultant de réactions secondaires d'élimination.

Nous nous sommes donc proposés de synthétiser une série de composés organiques aminés β-fluorés en utilisant le phényltétrafluorophosphoranne comme agent de fluoration.

Synthèse et expérimentation. — Dans de récents travaux (6) Schmutzler utilise un fluorophosphorane pour remplacer un groupement OH par un atome de fluor.

Le triméthylsilyléther de l'alcool R—OH réagit avec le phényltétrafluorophosphoranne pour conduire au dérivé fluoré R—F.



$$\geq C—OH \xrightarrow{Me_3SiCl} \geq C—OSiMe_3 \xrightarrow{R_nPF_{5-n}} \geq C—F$$

Les triméthylsilyléthers d'alcools primaires (RCH_2OH : R = H, Me, 5-norbornényl-2) secondaires (R_1, R_2—CH—OH : $R_1 = R_2$ = Me, *i* Pr : R = Me, R_2 = *n* Pr; R_1 R_2 = cyclohexyl) et tertiaire (*t*-BuOH) réagissent

avec le phényl et l'éthyltétrafluorophosphoranne à température ambiante pour conduire aux dérivés fluorés correspondants.

Nous avons appliqué cette méthode en vue d'obtenir les amines cycliques β-fluorées (tableau I).

TABLEAU I

$$C_6H_5CO\text{-}CH_2Cl \xrightarrow{LiAlH_4} C_6H_5CH(OH)\text{-}CH_2Cl \xrightarrow{Me_3SiCl} C_6H_5CH(OSiMe_3)\text{-}CH_2Cl$$

$$\xrightarrow{C_6H_5PF_4} \underset{95\,\%}{C_6H_5CHF\text{-}CH_2Cl} + \underset{3\,\%\ cis\ trans}{C_6H_5CH{=}CH\text{-}Cl}$$

$$C_6H_5CHF\text{-}CH_2Cl \xrightarrow{\text{(NH)}} C_6H_5CH\text{-}F\text{-}CH_2\text{(N)}$$

Composés	Rdt %	Composés	Rdt %	Composés	Rdt %
φ-CHOHCH$_2$Cl	90	φ-CHOSiMe$_3$CH$_2$-Cl	95	φ-CHFCH$_2$Cl	95
φ-CH(F)CH$_2$N (pyrrolidine)	76	φ-CH(F)CH$_2$N (pipéridine)	79	φ-CH(F)CH$_2$N (cycle) O	75
φ-CH(F)CH$_2$N (cycle, CH$_3$)	68	φ-CH(F)CH$_2$N (cycle, Me)	75	φ-CH(F)CH$_2$N (cycle) Me	75

IDENTIFICATION PAR RMN. — Les différents produits synthétisés ont été séparés par chromatographie en phase liquide et identifiés par infrarouge et RMN.

Nous donnons ci-après (tableau II) les déplacements chimiques des divers protons. Les constantes de couplage seront déterminées ultérieurement lors d'une étude conformationnelle.

MÉCANISMES PROPOSÉS. — Les résultats sont à l'heure actuelle trop fragmentaires pour pouvoir avancer un mécanisme de l'action de φ-PF$_4$ sur les silyléthers. Néanmoins de nombreuses indications dont deux sont développées ci-dessous, suggèrent le processus suivant :

$$C_6H_5\text{-}PF_3\text{-}F \cdots R\text{-}O\text{-}SiMe_3 \longrightarrow Me_3SiF + C_6H_5\text{-}PF_2(\text{-}F)(O\text{-}R)$$

$$\longrightarrow C_6H_5POF_2 + R\text{-}F$$

TABLEAU II

Déplacements chimiques exprimés en parties par million à partir du TMS pris comme référence interne

s : singulet; d : doublet; t : triplet; q : quadruplet; m : multiplet.

Nos	Composés	*a*	*b*	*c*	*d*	*e*
I	C_6H_5—CH(*a*)(OH *c*)—CH_2Cl (*b*)	4,66 q	3,45 d	3,87 s	–	–
II	C_6H_5—CH(*a*)($OSiMe_3$ *c*)—CH_2Cl (*b*)	4,75 t	3,46 d	0,05 s	–	–
III	C_6H_5—CH(*a*)(F)—CH_2Cl (*b*)	5,78 t 5,02 q	3,78 d 3,43 m	– –	– –	– –
IV *a*	C_6H_5—CH(*a*)=CH(*b*)—Cl *cis*	6,6 d	6,2 d	–	–	–
IV *b*	C_6H_5—CH(*a*)=CH(*b*)—Cl *trans*	6,80 d	6,58 d	–	–	–
V	C_6H_5—CH(*a*)(F)—CH_2(*b*)—N(azétidine, *c*, *d*)	5,90 q 5,09 q	3,01 m	2,57 m	1,70 m	–
VI	C_6H_5—CH(*a*)(F)—CH_2(*b*)—N(pipéridine, *c*, *d*)	5,84 q 5,04 q	2,79 m	2,42 m	1,40 m	–
VII	C_6H_5—CH(*a*)(F)—CH_2(*b*)N(morpholine, *c*, *d*, O)	5,94 q 5,13 q	2,90 m	2,5 m	3,60 t	–
VIII	C_6H_5—CH(*a*)(F)—CH_2(*b*)N(pipéridine 2-CH_3 *e*, *c*, *d*)	5,92 q 5,13 q	2,84 m	2,5 m	1,40 m	0,70 m
IX	C_6H_5—CH(*a*)(F)—CH_2(*b*)—N(pipéridine, *c*, *d*, —CH_3 *e*)	5,92 q 5,13 q	2,86 m	2,5 m	2,63 m	1,00 m
X	C_6H_5—CH(*a*)(F)—CH_2(*b*)—N(pipéridine, *c*, *d*)—CH (*e*)	5,91 q 5,01 q	2,83 m	2,00 m	1,38 m	0,85 m

En effet :

— d'une part, la formation quasi-instantanée de Me_3SiF signalée également par Schmutzler, est en bon accord avec ce mécanisme; remarquons que la présence de φ-POF_2 dans le mélange réactionnel implique la réaction globale :



$$C_6H_5\text{—CH}(OSiMe_3)\,CH_2Cl \xrightarrow{C_6H_5PF_4} C_6H_5\text{—CHFCH}_2Cl + C_6H_5POF_2 + Me_3SiF;$$

— d'autre part, de nombreux auteurs ont évoqué les analogies qui existent entre SF_4 et φ-PF_4, le mécanisme avancé pour SF_4 (7) étant analogue à celui développé ci-dessus.

(*) Séance du 13 mars 1972.

(1) Ce travail fait partie de la Thèse de Spécialité de M. T. Wade.

(2) R. L. Pruett, J. T. Barr, K. C. Rapp, C. T. Bahner, J. D. Gisbon et R. H. Lafferty, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 3646.

(3) (*a*) J. C. Brial et M. Mousseron-Canet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3321; (*b*) D. E. Ayer, *Tetrahedron letters*, 23, 1962, p. 1065; (*c*) L. H. Knox, E. Velarde, S. Berger, D. Cuadriello et A. D. Cross, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 2187.

(4) A. Baklouti, *Thèse*, mai 1969 (Université de Paris).

(5) G. Aranda, J. Jullien et J. A. Martin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1890.

(6) H. Koop et R. Schmutzler, *J. Fluor. Chem.*, 1, 1971, p. 252.

(7) W. R. Hasek, W. C. Smith et V. A. Engelhardt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 543.

Laboratoire
de Chimie structurale organique,
U. E. R. M. S. T.,
Campus Sciences,
28, *avenue Valrose,*
06-*Nice*-02,
Alpes-Maritimes.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude, par spectrométrie de vibration, de l'influence des sels sur la structure du* N, N-*diméthylacétamide liquide : interactions dipôle-dipôle et ions-dipôle.* Note (*) de Mme **Marie-Hélène Baron**, M. **Jacques Corset**, Mlles **Christiane de Lozé** et **Marie-Louise Josien** [1], présentée par M. Jean Lecomte.

La fixation de cations Li^{+} ou Ba^{++} sur le groupement carbonyle du N, N-diméthylacétamide déplace l'équilibre monomère ⇌ dimère de l'amide à l'état liquide. Les cations se fixent sur la forme monomère.

La structure des solvants aprotiques polaires à l'état pur dépend souvent de l'existence d'interactions dipôle-dipôle entre les molécules. Il existe peu de données précises sur ces phénomènes d'autoassociation que la spectrométrie de vibration permet de déceler. En spectroscopie infrarouge par exemple, des éclatements de bandes de vibrations fondamentales de la pyridine en matrices de gaz rares ont pu être reliés à la formation de dimères par interactions dipôle-dipôle [2]. La comparaison des spectres infrarouge et Raman permet aussi de mettre en évidence des interactions de ce type entre les groupements sulfoxyde du diméthylsulfoxyde [3]. Enfin certaines bandes de basses fréquences, obtenues avec ces solvants, sont encore discutées, mais pourraient être dues à des interactions dipolaires [[4], [5]].

Dans le cas du N, N-diméthylacétamide (DMA) liquide, la présence de molécules dimérisées par interactions dipôle-dipôle a été montrée par Garrigou-Lagrange et coll. [6]. La symétrie du dimère est telle que ses groupements carbonyles sont antiparallèles; par suite, il présente deux bandes de vibration ν (CO), l'une, antisymétrique, active en infrarouge à 1648 cm^{-1} (*fig.* 1 A, courbe *b*), l'autre symétrique, active en Raman et fortement polarisée à 1637 cm^{-1} (*fig.* 1 B, courbes *b*, *b'*). La dissymétrie de la raie suggère l'existence d'un équilibre monomère ⇌ dimère. En solution diluée dans le tétrachlorure de carbone où l'amide est à l'état de monomère, la bande d'absorption et la raie de diffusion sont à la même fréquence, 1660 cm^{-1} (*fig.* 1 A, courbe *a* et 1 B, courbes *a*, *a'*). Nous avons pu confirmer la structure du DMA liquide en étudiant la compétition

entre la dimérisation par interactions dipôle-dipôle et les interactions entre les amides et plusieurs sels neutres. Les spectres obtenus sont présentés sur la figure 1.

Vibrations ν (CO) du DMA en présence de différents sels.

(A) Infrarouge, (B) Raman. *a-a'* : DMA 0,05 M dans CCl_4; *b-b'* : DMA pur; *c-c'* : DMA + $LiClO_4$; *d-d'* : DMA + $LiClO_4$; *e-e'* : DMA + LiBr; *f-f'* : DMA + $Ba(ClO_4)_2$ (Rapports molaires amide/sel) 5 (*c-c'*, *e-e'*, *f-f'*); 4 (*d-d'*). Courbes *a'*, *b'*, *c'*, *e'*, *f'* : vecteur lumineux tourné de 90° par rapport à sa position initiale.

L'addition progressive de perchlorate de lithium au DMA, par exemple, provoque simultanément un faible déplacement de la raie de diffusion de 1637 à 1643 cm^{-1} et sa diminution d'intensité (*fig.* 1 B, courbes *c*, *c'*).

Par ailleurs, il apparaît deux nouvelles raies, l'une à 1658 cm^{-1} (polarisée), l'autre à 1630 cm^{-1} (dépolarisée). Pour un rapport amide/sel de 4 (voisin de la saturation en sel) elles subsistent pratiquement seules (*fig.* 1 B, courbes *d*, *d'*), la raie vers 1643 cm^{-1} attribuée au dimère ayant disparu. La nouvelle raie à 1658 cm^{-1}, voisine de celle du DMA en solution diluée dans le tétrachlorure de carbone, montre qu'une quantité accrue de monomère est présente dans le mélange. L'épaulement, vers les hautes fréquences, observé sur le spectre infrarouge dans les mêmes conditions (*fig.* 1 A, courbe *d*), s'explique de la même manière. La bande observée à 1630 cm^{-1} en infrarouge et en Raman (*fig.* 1 A, courbe *d* et *fig.* 1 B, courbe *d*, *d'*) est attribuée aux groupements carbonyle en interaction avec les cations Li^+ [6]. Il convient de remarquer que les intensités relatives des bandes Raman et infrarouge sont différentes. Il est impossible d'évaluer les quantités relatives des différentes espèces, mais il apparaît nettement, qu'entre les courbes *b* et *d* de la figure 1 B, le rapport monomère/dimère est inversé. La faible intensité de la raie de diffusion à 1630 cm^{-1} et son caractère dépolarisé montrent en outre le caractère fortement ionique de l'interaction $Li^+ \ldots O{=}C$.

Les spectres obtenus avec les mélanges perchlorate de baryum-DMA (*fig.* 1 A, courbe *f*, 1 B, courbes *f*, *f'*; rapport amide/sel = 5) correspondent aussi à une augmentation de la forme monomère de l'amide (1656 cm^{-1}) et de la quantité d'amide complexé par un cation Ba^{++} (1620 à 1615 cm^{-1}).

Avec le bromure de lithium, pour un rapport amide/sel de 5, les spectres sont les mêmes qu'avec le perchlorate de lithium dans les mêmes conditions (*fig.* 1 A, courbe *c* et 1 B, courbe *c*, *c'*). On observe simultanément le dimère, dont la bande ν_s (CO) est à 1643 cm^{-1}, le monomère, dont la bande ν (CO) est à 1658 cm^{-1}, et l'amide complexé par le cation Li^+, dont la fréquence est 1627 cm^{-1}. Il semble donc que l'effet du cation Li^+ sur la structure du liquide soit le seul important. On sait par ailleurs, que les deux sels de lithium sont dissociés par l'amide [7].

Dans le cas du bromure de tétrabutylammonium, les spectres des solutions d'amide saturées en sel (rapport amide/sel $\simeq$ 10) sont identiques à ceux de l'amide pur en Raman et en infrarouge. Il semble donc que la structure du solvant soit peu perturbée par la dissolution de ce sel. Les résultats obtenus avec les bromures laissent donc supposer que les anions Br^- sont peu solvatés par le DMA.

L'examen spectroscopique des mélanges DMA-sels montre que les sels comportant un gros cation ne perturbent pas la structure de l'amide liquide. Dans le cas de cations petits et chargés, l'équilibre monomère $\rightleftharpoons$ dimère est déplacé par suite de la formation d'un complexe entre le monomère et le cation. Il apparaît possible d'utiliser ces modifications de la structure du solvant pour mieux déterminer les caractéristiques de son autoassociation. Cette méthode pourrait également

permettre de comparer la force des interactions dipolaires au sein du solvant à celle des interactions avec les ions. Enfin elle serait éventuellement utile pour lever l'ambiguïté sur l'attribution de certaines bandes de basse fréquence aux vibrations externes de complexes par interactions dipolaires.

(*) Séance du 13 mars 1972.

(1) Avec l'assistance technique de M. G. Sagon.

(2) G. Taddei, E. Castellucci et F. D. Verderame, *J. Chem. Phys.*, 53, 1970, p. 2407.
(3) M. T. Forel et M. Tranquille, *Spectrochim. Acta*, 26 A, 1970, p. 1023.
(4) B. J. Bulkin, *Helv. Chim. Acta*, 52, 1969, p. 1348.
(5) R. J. Jakobsen et J. W. Brash, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 3571.
(6) C. Garrigou-Lagrange, C. de Lozé, P. Bacelon, P. Combelas et J. Dagaut, *J. Chim. Phys.*, 67, 1970, p. 1936.
(7) M. H. Baron et C. de Lozé, Résultats non publiés.

Laboratoire
de Spectrochimie moléculaire,
Université de Paris VI
et *Laboratoire de Chimie physique*
du C. N. R. S.,
2, *rue Henri-Dunant,*
93-*Vitry-Thiais,*
Val-de-Marne.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Échanges isotopiques produits par un jet moléculaire de haute énergie. Utilisation en spectroscopie de masse.* Note (*) de M. **F. Marcel Devienne**, présentée par M. Henri Moureu.

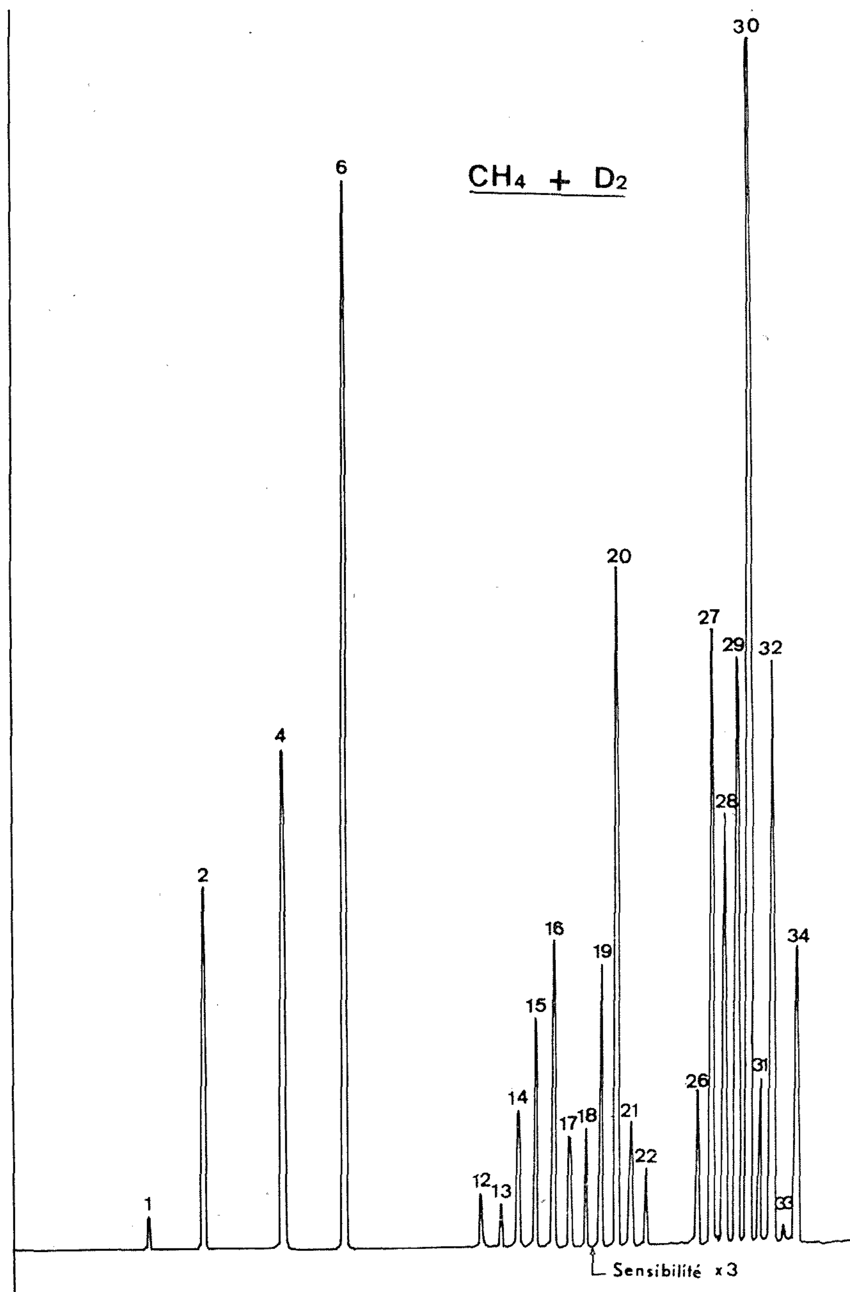
Nous avons indiqué, dans une Note précédente (1), quelles étaient les différentes actions d'un jet moléculaire de haute énergie sur un mélange en phase gazeuse. Nous avons, en particulier, indiqué qu'il était possible de produire des réactions chimiques des corps constituant le mélange, par bombardement de celui-ci par un faisceau de neutres, d'atomes d'hélium par exemple. On peut également produire des échanges isotopiques entre un corps organique et du deutérium.

Si l'on soumet, par exemple, un mélange de méthane et de deutérium à l'action d'un jet moléculaire de haute énergie, il est possible d'obtenir des composés deutériés. La figure représente le spectre de masse d'un mélange de méthane et de deutérium bombardé par un faisceau d'atomes d'hélium ayant une énergie de 6 000 eV. La pression du deutérium est, dans le mélange, environ 20 fois plus grande que celle du méthane.

En se reportant à la figure de la précédente Note, et en comparant les spectres de masse du méthane pur avec celui de son mélange avec le deutérium, on voit qu'il existe des pics importants 18 et 19 (en principe CD_3^+ et $CH_2D_2^+$); le pic 20 est également important : il doit correspondre en grande partie à CD_4^+. Cela montre qu'il peut y avoir substitution totale de l'hydrogène par le deutérium. Enfin, on trouve les pics 21 et 22 qui correspondent au méthane protoné CH_5^+ (c'est-à-dire au pic 17 que nous observons par bombardement du méthane pur); ils ont respectivement pour formule CD_4H^+ et CD_5^+.

On voit également que les produits de condensation que nous avions observés sur le spectre de masse du méthane pur, c'est-à-dire les pics 26, 27, 28 et 29, correspondant respectivement à C_2H_2, C_2H_3, C_2H_4 et C_2H_5, avec un petit pic de masse 30, C_2H_6, ont été en grande partie transposés. Les rapports de ces pics ont également été modifiés fortement; le pic le plus important est le pic 30 qui doit correspondre au pic 27; il correspond, en principe, à $C_2D_3^+$ ou $C_2H_2D_2^+$. Enfin les pics 32 et 34 sont assez importants et doivent correspondre aux pics $C_2D_4^+$ et $C_2D_5^+$; enfin un petit pic 36 correspond au petit pic 30 que nous avions précédemment observé.

Les différentes expériences effectuées avec un mélange de méthane et de deutérium nous ont montré l'influence importante de la concentration relative du deutérium et du méthane. L'échange isotopique est d'autant plus important que le rapport de la pression partielle de deutérium sur celle du méthane est plus élevée. Si le rapport des pressions ne dépasse pas quelques unités, l'échange est loin d'être complet. On obtient surtout



Spectre de masse d'un mélange de méthane et de deutérium.
La pression du deutérium est 20 fois plus grande que celle du méthane.

un pic 18 très important; le pic 20 est nettement plus faible et on obtient un petit pic 21 et un très petit pic 22.

La méthode de substitution isotopique *in situ* que nous venons de mettre en évidence peut être utilisée en spectrographie de masse, à condition d'utiliser comme source ionisante un jet moléculaire de haute énergie. Il est possible, en effet, en appliquant cette méthode, de savoir si un corps est hydrogéné et de connaître, dans beaucoup de cas, le nombre d'atomes d'hydrogène qu'il contient.

(*) Séance du 20 mars 1972.

(1) F. M. Devienne, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1120.

Laboratoire de Physique moléculaire des Hautes énergies,
B. P. n° 2,
06-*Peymeinade,*
Alpes-Maritimes.

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude d'un système électrochimique lent par une méthode intensiostatique d'échelons de courant : Cas d'une cathode d'étain en milieu stanneux acide.* Note (*) de M. **Alain Jeanne** et Mme **Denise Laforgue-Kantzer**, présentée par M. Georges Champetier.

La théorie de la cristallisation permet de rendre compte de façon satisfaisante de la cinétique de l'électrode Sn^{II}/Sn dans le domaine des très faibles surtensions. On propose une méthode d'étude par échelons d'intensité de courant.

L'application des théories classiques à la cinétique des électrodes Sn^{II}/Sn conduit à des incohérences, notamment à des valeurs variables des coefficients de transfert. Nous avons donc appliqué une autre théorie et mis au point une nouvelle méthode d'étude.

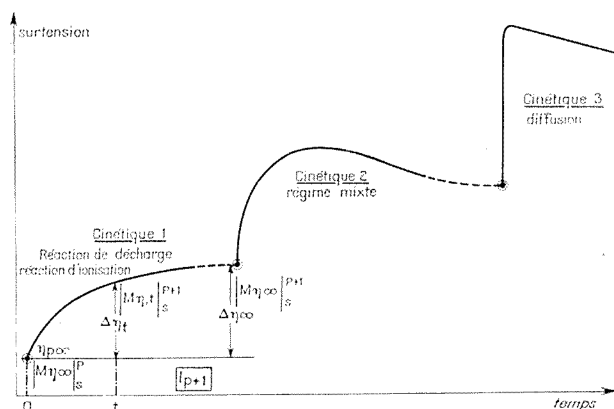


Fig. 1

L'étude des régimes transitoires permet souvent l'étude des mécanismes de réactions d'électrode [(1), (2)]. Lorsqu'on impose une densité de courant $i = I/S$ à une cathode d'étain de surface S, plongée dans une solution de chlorure ($SnCl_2$, 10^{-3} M) en milieu phosphorique (pH 0,5) (3), la surtension cathodique η n'atteint sa valeur stationnaire η_∞ qu'au bout d'un temps t d'une dizaine de minutes. Les enregistrements $\eta = f(t)$, parfaitement reproductibles, décèlent trois cinétiques correspondant à trois domaines de surtension (*fig.* 1), qui sont d'ailleurs affectées par l'éclairement (3). Nous nous limiterons ici au cas d'une électrode maintenue à *l'obscurité*, et au premier domaine ($\eta < 0,025$ V).

Principe de la méthode. — La théorie de la cristallisation [(4) à (9)] fondée sur la considération de la diffusion des adions à la surface du métal avant intégration au réseau interprétant bien les cinétiques (10^2 à 10^5 fois plus rapides) des électrodes de gallium et d'argent aux faibles surtensions, nous l'avons adaptée et vérifiée point par point. Nous exprimons la théorie dans le cas où l'on impose à la cathode des échelons d'intensité de courant successifs I_1, I_2, ..., I_p, en attendant chaque fois que la surtension se stabilise à une valeur η_∞.

Tableau

Etat de Surface	S_1		S_2			S_3	
I_{p+1} (μA)	104	85	104	86	69	103	85
$\eta_{p+1\,\infty}$ (mV)	21,0	14,5	14,7	10,6	8,0	11,5	88
$\eta_{p\infty}$	14,5	10,8	10,6	8,0	6,5	8,8	6,8
$\Delta\eta_{t=0} - \Delta\eta_\infty$ (mV)	5,2	3,6	3,7	2,5	2,0	2,2	1,5
$r.10^3$ (s^{-1})	3,43	3,22	4,25	4,20	4,12	4,11	4,12
$(\alpha+\beta').S.\lvert M_{\eta\infty}\rvert_s^p.10^7$	3,9	4,9	4,5	5,5	5,5	7,5	8,0
$\frac{I_{i+1}}{I_{j+1}}$	$\frac{104}{85}$ = 1,22		$\frac{104}{86}$ = 1,20	$\frac{86}{69}$ = 1,24		$\frac{103}{85}$ = 1,21	
$\frac{\eta_{i+1}}{\eta_{j+1}}$	$\frac{14,5}{10,8}$ = 1,34		$\frac{10,6}{8}$ = 1,32	$\frac{8}{6,5}$ = 1,23		$\frac{8,8}{6,8}$ = 1,29	
$(\alpha+\beta)$			1,8	1,8	1,7	1,7	

Appliquée au $(p+1)^{\text{ième}}$ échelon (*fig.* 1), la relation de J. O'M. Bockris devient

(1) $$\frac{d\,|M_{\eta,t}|_s^{p+1}}{dt} = \frac{i_{p+1}}{z\,F} - r\,[\,|M_{\eta,t}|_s^{p+1} - |M_{\eta,\infty}|_s^{p}\,].$$

La surtension à l'instant t, au cours du $(p+1)^{\text{ième}}$ échelon est donnée par

(2) $$\eta_t = (\eta_{p,\infty} + \Delta\eta_t) = -\frac{RT}{z\,F\,(\alpha+\beta')}\left[\frac{i_{p+1}}{i_0} + \frac{i_{p+1}}{z\,F\,r\,|M_{\eta,\infty}|_s^p}(1-e^{-rt})\right],$$

$|M|_s$, concentration superficielle d'adions; r, constante de vitesse de diffusion des adions; R, constante des gaz parfaits; T, température absolue; i_0, densité de courant d'échange.

D'où l'expression (3)

(3) $$r = -\frac{\partial}{\partial t}\,\mathrm{Log}\,(\Delta\eta_t - \Delta\eta_\infty).$$

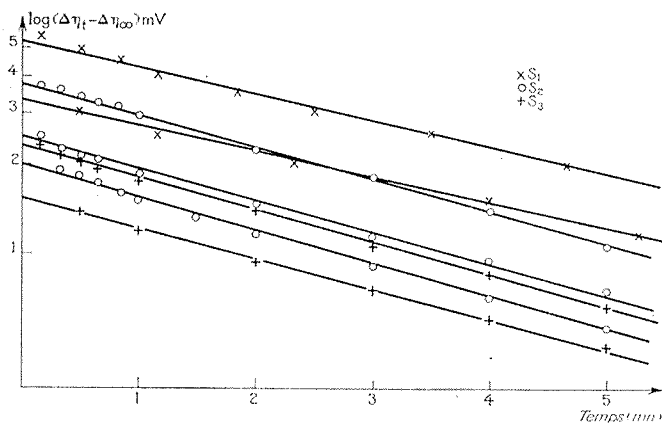


Fig. 2

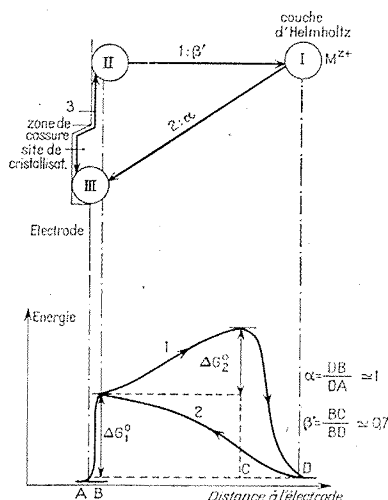


Fig. 3. — Mécanisme réactionnel et diagramme énergie-distance.
I : Ion; II : Adion; III : Atome métallique.
1 : processus d'oxydation; 2 : processus de réduction; 3 : diffusion de surface.
G_2^0 : enthalpie libre standard d'activation du processus d'oxydation.
G_1^0 : enthalpie libre standard d'activation du processus de réduction.

Remarque. — Les facteurs de symétrie introduits par J. O'M. Bockris, formellement analogues aux « coefficients de transfert », ont un sens physique différent :

β', lié au processus d'oxydation = distance électrode-sommet de la barrière du processus d'oxydation/distance électrode-couche d'Helmholtz;

α, lié au processus de réduction = distance couche d'Helmholtz-sommet de la barrière du processus de réduction/distance électrode-couche d'Helmholtz.

APPLICATION AU SYSTÈME Sn^{II}/Sn (tableau). — 1° Les courbes $\log(\Delta\eta_t - \Delta\eta_\infty) = f(t)$ (*fig.* 2) sont en première approximation des droites vérifiant (3).

2° Elles permettent le calcul du coefficient de diffusion r pour un état de surface donné, ainsi que de la quantité $(\alpha + \beta').S.\,|M_{\eta,\infty}|_s^p$ (tableau).

3° A l'instant $t = 0$ et pourvu que les surfaces ne soient pas trop modifiées d'après (2) :

$$(4) \qquad \alpha + \beta' = -\frac{RT}{3F\eta_{p,\infty}}\frac{I_{p+1}}{I_0}\frac{S_0}{S_{p+1}} \simeq -\frac{RT}{3F\eta_{p,\infty}}\frac{I_{p+1}}{I_0}.$$

Le courant d'échange I_0 est déduit des courbes expérimentales de surtension par extrapolation, après correction de diffusion. Les valeurs trouvées pour $\alpha + \beta'$ sont sensiblement indépendantes de l'état de surface (tableau). De même pour deux échelons : $I_{p+1}\,\eta_{p-1,\infty} = I_p\,\eta_{p,\infty}$, ce qui légitime l'approximation (4).

On a trouvé par ailleurs [10] que α est sensiblement indépendant de l'état de surface et voisin de l'unité, donc $\beta' \simeq 0{,}7$.

4° A partir de ces valeurs, et en admettant en première approximation le sens physique donné par J. O'M. Bockris à α et β', nous proposons le processus réactionnel de la figure 3.

CONCLUSION. — La méthode des échelons d'intensité de courant permet d'étudier correctement les processus lents d'électrode dans le cas où la cristallisation se fait par l'intermédiaire d'un stade « adion ».

(*) Séance du 28 février 1972.

(1) D. LAFORGUE-KANTZER, *J. Chim. Phys.*, 52, 1955, p. 314.
(2) D. LAFORGUE-KANTZER, *Archives originales du C. N. R. S.*, n° 349, 1955.
(3) A. JEANNE et D. LAFORGUE-KANTZER, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1502.
(4) W. MEHL et J. O'M BOCKRIS, *Can. J. Chem.*, 37, 1959, p. 190.
(5) W. MEHL et J. O'M. BOCKRIS, *J. Chem. Phys.*, 27, 1957, p. 817.
(6) J. O'M. BOCKRIS et A. K. N. REDDY, *Modern Electrochemistry*, Ed. Plenum Press, New-York, 1970.
(7) J. O'M. BOCKRIS, G. A. RAZUMNEY, *Fundamental Aspect of electrocrystallization*, Ed. Plenum Press, New-York, 1967.
(8) W. KOSSEL, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* (Math. Physik), K *l*, 1927, p. 135.
(9) I. N. STRANSKI, *Z. Physik. Chem.*, 136, 1928, p. 259.
(10) A. JEANNE, Rapport de D. E. A., Reims, 1969.

Laboratoire d'Électrochimie,
Faculté des Sciences,
Moulin de la Housse,
51-*Reims,*
Marne.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence d'une déformation plastique sur l'évolution structurale de l'alliage* TiNi *à* 54 % *en poids de nickel.* Note (*) de MM. **Claude Texier**, **Georges Cizeron** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'objet de cette Note est d'étudier, dans le cas de l'alliage TiNi, l'effet d'une déformation plastique, provoquant la formation d'une structure martensitique, susceptible d'évoluer par traitement thermique anisotherme.

Les alliages TiNi proches de la composition équiatomique, jouissent de la propriété d'être le siège d'une transformation martensitique réversible (cubique centré ⇄ monoclinique), dont la température M_s au refroidissement est fonction de la teneur en nickel de l'alliage [(1), (2)] et se situe

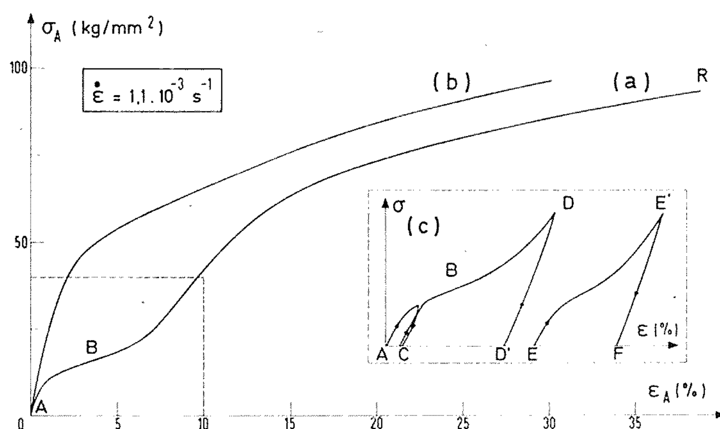


Fig. 1. — Courbes contrainte-déformation obtenues à partir d'un alliage TiNi à 54 % en poids de nickel, effectuées à : (*a*) 20°C; (*b*) 95°C.

vers 50°C dans le cas de l'alliage étudié. La transformation martensitique peut être également induite par déformation plastique en traction dans un domaine de températures compris entre 80 et 95°C. L'étude de ce phénomène fait l'objet de cette Note.

Les essais de traction ont été effectués sur des éprouvettes traitées 18 h à 800°C sous vide secondaire, puis refroidies à 450°/h. Dans ces conditions, la phase cubique centrée de type B 2 (de paramètre voisin de 3 Å) est maintenue métastable à l'ambiante. La figure 1 *a* montre un exemple

de courbe de traction obtenue à 20°C, pour une vitesse de traction égale à 0,1 cm/mn (correspondant à une vitesse de déformation de $1,1.10^{-3}$ s^{-1}). On observe sur cette courbe un accroissement du taux de consolidation au-delà du point B, qui fait penser à une transformation induite par la déformation, comme dans le cas des aciers inoxydables [(3), (4)]. De fait, les rayons X montrent qu'en plus des raies de diffraction correspondant à la phase cubique (seules présentes après le traitement thermique défini

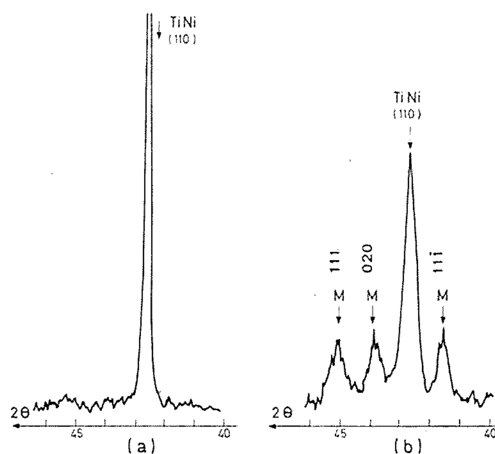


Fig. 2. — Enregistrements diffractométriques effectués sur l'alliage TiNi à 54 % en poids de nickel :

(*a*) avant déformation; (*b*) après déformation plastique de 10 % en traction.

ci-dessus, *fig.* 2 *a*) de nouvelles raies sont observées (*fig.* 2 *b*), similaires à celles correspondant à la structure monoclinique de la martensite développée par voie thermique. Nous avons observé ce même type de courbe $\sigma = f(\varepsilon_A)$ lors d'essais de traction effectués depuis les basses températures (— 196°C) jusqu'à 80°C; cependant la limite élastique croît lorsque la température d'essai décroît.

Par contre, aux températures supérieures à 95°C, la courbe $\sigma = f(\varepsilon_A)$ présente une allure parabolique classique, avec diminution continue du taux de consolidation, en fonction de la déformation croissante (*fig.* 1 *b*); il n'est alors plus possible de former de martensite par déformation plastique. Il existe donc une température critique M_d, comprise entre 80 et 95°C, en dessous de laquelle une déformation de l'alliage considéré provoque la formation d'une phase martensitique.

Nous avons d'autre part, soumis à un recuit de 30 mn à 250°C, une éprouvette préalablement déformée de 10 %, à la température ambiante (cycle

ADD′, *fig.* 1 *c*). L'échantillon retractionné après ce traitement conduit à la courbe EE′F, d'allure analogue à la précédente (ADD′); toutefois, la martensite de déformation semble apparaître plus rapidement. Il convient de noter par ailleurs, qu'au point E, caractérisant l'état structural développé après recuit à 250°C, suivi d'un refroidissement dans le four coupé, le diagramme de diffraction ne révèle plus que les raies de la phase cubique B 2; de fait, par analyse thermique simple effectuée sur l'éprouvette écrouie (dont l'état structural est caractérisé par le point D′ de la figure 1 *c*), il est facile de montrer qu'il se produit au chauffage une transfor-

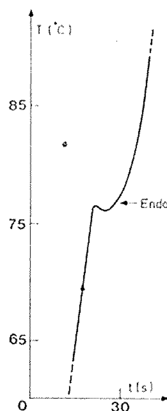


Fig. 3. — Courbe d'analyse thermique simple effectuée au cours d'un revenu anisotherme d'un échantillon déformé de 10 % en traction.

mation endothermique aux environs de 75°C (*fig.* 3). Wang ([5]) avait montré la possibilité, pour la martensite d'origine thermique, de se transformer au chauffage de façon endothermique. Ces observations montrent que la martensite créée par déformation plastique de la phase cubique peut être reconvertie par traitement thermique en structure B 2; cette nouvelle phase a un comportement similaire à celui de la phase initiale, c'est-à-dire qu'elle peut donner à nouveau de la martensite par déformation plastique.

Un dernier fait mérite d'être signalé. La courbe enregistrée à 20°C (*fig.* 1 *a*) montre que la rupture se produit sans striction apparente. Cependant, l'examen de la surface de rupture au microscope électronique à balayage révèle l'existence de nombreuses cupules, comparables à celles obtenues par un matériau ductile. Par contre, au-delà de 280°C, les courbes de traction présentent une striction, croissant avec la température.

De ces diverses observations, on peut conclure qu'une phase de structure cristalline différente de la structure TiNi B 2, se forme par simple déformation plastique à température comprise entre — 196 et + 95°C. L'examen radiocristallographique et l'analyse thermique simple montrent

qu'il est possible d'opérer la transformation inverse par simple réchauffage au-delà de la température M_d, correspondant à la formation de la structure martensitique par déformation plastique.

(*) Séance du 13 mars 1972.

(1) W. J. Buehler et F. E. Wang, *Ocean Enging.*, 1, 1968.
(2) K. Otsuka, T. Sawamura et K. Shimizu, *Phys. Stat. Sol.*, (*a*), 5, 1971.
(3) W. O. Binder, *Metal Progress*, 201, août 1950.
(4) B. Jaoul, *Revue de Métallurgie*, 55, n° 10, 1958.
(5) F. E. Wang, B. Desavage, W. J. Buehler et W. R. Hosler, *J. Appl. Phys.*, 39, 1968.

Laboratoire de Métallurgie,
associé au C. N. R. S. n° 177,
Université Paris-Sud,
Centre d'Orsay,
91-*Orsay, Essonne*
et
Laboratoire de Métallurgie,
I. N. S. T. N. de Saclay,
B. P. n° 6,
91-*Gif-sur-Yvette,*
Essonne.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Préparation et stabilité du carbanion polybutadiényle associé au cation baryum.* Note (*) de M. **Richard Nuffer**, Mme **Lydia Christmann-Lamande** et M. **Bernard François**, présentée par M. Georges Champetier.

La formation et la stabilité du polybutadiényl-baryum ont été étudiées à 25°C dans le tétrahydrofuranne et dans le cyclohexane. Dans le premier solvant, ce carbanion présente un maximum d'absorption à 332 nm. Il s'isomérise rapidement avec apparition d'un pic à 440 nm. Dans le cyclohexane il est plus stable, et présente un maximum à 305 nm.

La stabilité des carbanions formés par les diènes, lors de la polymérisation anionique de ces monomères, a été étudiée par différents auteurs [(1), (2), (3)] qui, tous, utilisent les métaux alcalins ou leurs dérivés organiques comme promoteurs. Ils ont montré que cette stabilité dépend fortement de la nature du monomère, de cette du cation, du solvant et de la température.

Dans ce travail nous avons étudié la formation et la stabilité de carbanions polybutadiényle associés à un cation alcalino-terreux : le baryum. Deux promoteurs ont été utilisés pour cette étude : d'une part, le dimère dianionique dérivé du diphényl-1.1-éthylène ($DD^{=}Ba^{++}$) dont nous avons publié une nouvelle technique de préparation (4), d'autre part un oligomère « vivant » de l'α-méthylstyrène $(\alpha\,MeS)_n^{=}Ba^{++}$ dont les caractéristiques sont exposées par ailleurs. La réaction d'amorçage a été effectuée en solution dans le tétrahydrofuranne ou dans le cyclohexane à 25°C.

Technique expérimentale. — Ces expériences sont réalisées selon la technique décrite par Szwarc, dans des appareils en verre, reliés à un dispositif de vide poussé. Les parois sont lavées avec une solution du même promoteur que celui qui est utilisé dans l'expérience envisagée. La formation et l'évolution des carbanions est suivie par spectrographie visible et ultraviolet dans un appareil scellé muni d'une cellule optique en quartz et maintenu à 25°C. Les vitesses de réaction sont suffisamment lentes pour qu'un spectre complet puisse être fait à des intervalles de l'ordre d'une minute.

Le butadiène est séché sur hydrure de calcium, distillé, dégazé, prépolymérisé sur butyl-lithium et redistillé. Le tétrahydrofuranne est distillé à partir d'une solution de benzophénone-sodium, tandis que le cyclohexanne est purifié sur du butyl-lithium.

Résultats expérimentaux. — 1° *En milieu tétrahydrofuranne (THF).* — Lorsque la polymérisation du butadiène est amorcée par le $DD^{=}Ba^{++}$ la vitesse de la réaction est rendue suffisamment lente pour être facilement

suivie, en utilisant des concentrations en promoteur inférieures à 10^{-4} mol/l, et en monomères de quelques centièmes de molécule par litre.

La figure 1 représente l'évolution des spectres visible et ultraviolet du milieu réactionnel. Le pic principal du promoteur situé vers 450 nm disparaît progressivement. Le second pic situé à 330 nm ne diminue au contraire que faiblement. La disparition de ce second pic du promoteur est donc compensée partiellement par l'apparition d'un nouveau pic situé au même endroit et que l'on peut attribuer au butadiényl-baryum.

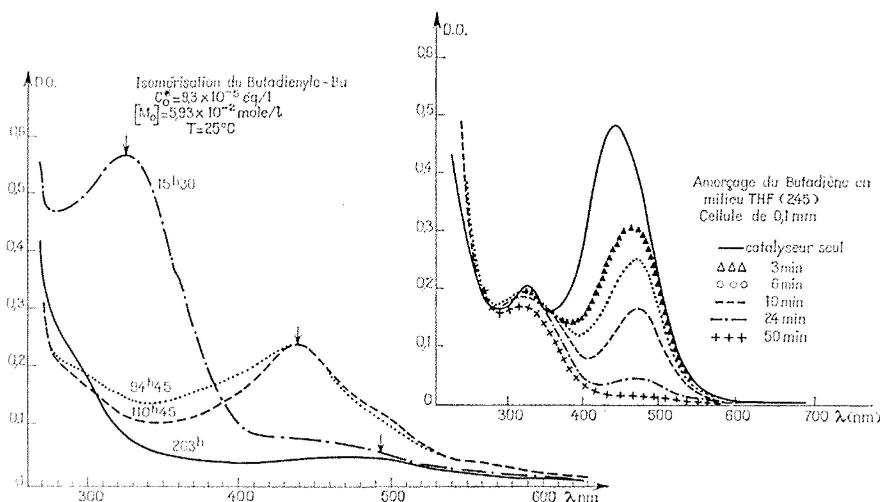


Fig. 2 Fig. 1

Fig. 1. — Amorçage du butadiène à 25°C dans le THF par du $DD^{--}Ba^{++}$. Évolution du spectre en fonction du temps.

Fig. 2. — Isomérisation du polybutadiénylbaryum dans le THF à 25°C.

Si l'on calcule l'absorption du promoteur aux environs de 330 nm à partir de la valeur de son absorption à 450 nm, et que l'on soustrait le pic calculé du pic enregistré dans ce domaine de longueur d'onde, on peut reconstituer le pic d'absorption de l'ion butadiényle. La longueur d'onde du maximum d'absorption de ce pic est de 332 nm. En portant la valeur de la densité optique qui correspond à ce maximum en fonction de la densité optique mesurée à 450 nm on obtient une droite (*fig.* 2). Ceci confirme la transformation quantitative du carbanion du promoteur en ion butadiényle. La pente de cette droite nous fournit la valeur du rapport des coefficients d'extinction du pic du promoteur à 450 nm et du butadiényle à 332 nm. Ce rapport est égal à 2,42. Compte tenu de la valeur que nous avons déterminée pour le coefficient d'extinction du promoteur ($\varepsilon_{450} = 62\,000$) nous en déduisons que pour le butadiényle $\varepsilon_{332} = 12\,800$, par carbanion.

En fait, seuls les premiers temps de la réaction sont pris en considération dans ce qui précède. Il est impossible d'observer la disparition complète de l'absorption à 450 nm. En effet, on constate qu'avant même la disparition complète du promoteur il apparaît un nouveau pic aux environs de 440 nm. Parallèlement la bande située à 330 nm diminue. Ceci peut être expliqué par la formation d'un isomère du butadiényle initial.

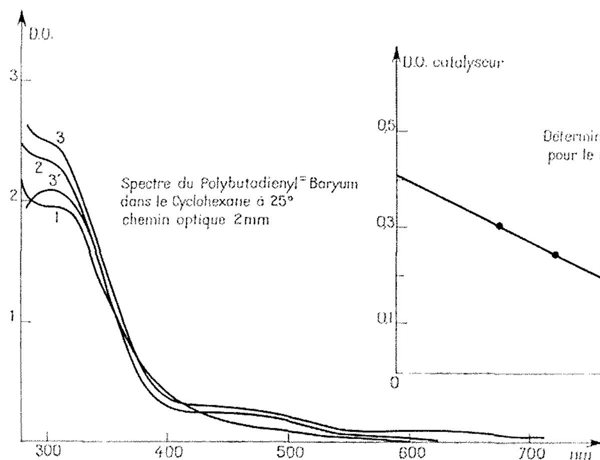


Fig. 3

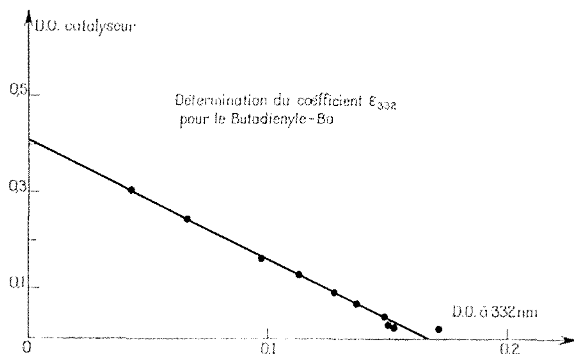


Fig. 4

Fig. 3. — Relation entre la densité optique du promoteur $DD^{=}Ba^{++}$ et celle du butadiényl-baryum formé au cours du temps.

Fig. 4. — Spectre du polybutadiényl-baryum dans le cyclohexane à 25°C.

(1) 1 h après le début de l'amorçage;
(2) 17 » » »
(3) 25 » » »
(3′) 25 » » » (absorption du carbanion polybutadiényle seul).

La figure 3 illustre cette évolution. Le pic situé à 440 nm disparaît lui-même par la suite, le spectre comporte alors une très faible bande vers 500 nm. La polymérisation est lente et la disparition du promoteur est totale alors qu'une très faible quantité de monomère s'est polymérisée. Il ne semble donc pas que l'évolution des carbanions soit réversible et que l'addition d'une molécule de monomère à un carbanion isomérisé régénère le butadiényle initial, comme cela a été constaté en présence de cations alcalins (3).

Par ailleurs, les premiers résultats relatifs à la propagation de la polymérisation nous montrent que la vitesse diminue rapidement avec le temps, le rendement de la polymérisation n'étant pas quantitatif. Ceci suppose donc que l'espèce isomérisée est peu active et qu'elle se transforme elle-même en extrémité de chaîne inactive.

2° *En milieu cyclohexane.* — L'amorçage de la polymérisation du butadiène a été obtenue à 25°C, soit en phase hétérogène, par le $DD^{=}Ba^{++}$ qui est insoluble dans le cyclohexane, soit en phase homogène, par $(\alpha\ MeS)_n^{=}Ba^{++}$ qui est soluble dans ce milieu. Dans le premier cas on note l'apparition progressive d'une coloration jaune du milieu et le promoteur disparaît progressivement, le milieu devenant alors homogène. Dans le second cas l'amorçage est très rapide. La figure 4 représente l'évolution du spectre du milieu réactionnel dans le cas de l'amorçage par $(\alpha\ MeS)^{=}Ba^{++}$. On remarque la présence d'un épaulement à 300-310 nm. En soustrayant de ce spectre l'absorption de la solution désactivée il apparaît un pic d'absorption du butadiényle dont le maximum est situé à 305 nm. Ce pic diminue lentement avec le temps tandis qu'apparaît une bande faible dont le maximum, mal défini, se trouve aux environs de 440-450 nm.

Une caractéristique essentielle de cette polymérisation est qu'il se produit une gélification progressive du milieu, le polymère obtenu étant réticulé.

D'autres données sont encore nécessaires pour pouvoir préciser le mécanisme de ces isomérisations. Par ailleurs, cette étude doit être effectuée également à des températures plus basses, mais les vitesses de polymérisation diviennent alors extrêmement faibles.

Les longueurs d'onde qui correspondent aux maximums d'absorption des différents isoméres sont toutes supérieures à celles qui ont été déterminées en présence de cations alcalins. Il ne semble donc pas que la loi de Mc Clelland qui relie ces longueurs d'onde à la charge du cation et à la somme des rayons du cation et de l'anion soit applicable dans ce cas (fréquence : $f[Q/(R_a + R_c)]$.

(*) Séance du 21 février 1972.

(1) S. Bywater, A. F. Johnson et D. J. Worsfold, *Can. J. Chem.*, 42, 1964, p. 1255.
(2) S. S. Medvedev et A. R. Cantmakher, *J. Polymer Sci.*, C-4, 1963, p. 173.
(3) A. Gourdenne et P. Sigwalt, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2249.
(4) L. Christmann-Lamande et B. François, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1881.

Centre de recherches
sur les Macromolécules,
C. N. R. S.,
6, *rue Boussingault,* 67-*Strasbourg,*
Bas-Rhin.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polymérisation d'hydrocarbures acétyléniques symétriques sur le « bimésitylcobalt »*. Note (*) de MM. **Pierre Mauret** et **Guy Guerch**, présentée par M. Georges Champetier.

Sous atmosphère inerte, l'hexyne-3 et le butyne-2 sont polymérisés sur le « bimésitylcobalt » entre — 70 et + 20°C. On observe deux réactions, trimérisation et polymérisation, toutes deux catalytiques.

L'action du bromure de cobalt sur le bromure de mésitylmagnésium, sous atmosphère inerte et à une température inférieure à — 10°C conduit à la formation d'un précipité vert de « bimésitylcobalt », selon Zeiss et Tsutsui [(1), (2)], Costa et coll. (3), Mauret et Gaset (4).

Dès 1961, Zeiss et Tsutsui ont également mis en évidence les propriétés catalytiques de ce complexe en trimérisant le butyne-2 à — 50°C. Le seul produit obtenu, signalé par ces auteurs, est l'hexaméthylbenzène, dont le rendement augmente avec la quantité de butyne-2 introduite pour un même nombre d'atomes de cobalt.

En 1967, Mauret et Gaset polymérisent l'acétylène à des températures variant de — 20 à — 70°C. Les résultats sont différents des précédents; en effet, les auteurs observent deux réactions :

1° une réaction de trimérisation qui paraît stœchiométrique par rapport au « bimésitylcobalt »;

2° une réaction de polymérisation catalytique, conduisant à un produit amorphe. Ceci est à relier aux travaux de Job et Champetier (5), Champetier et Martynoff (6), qui ont montré que les produits de la réaction d'halogénures métalliques sur divers organomagnésiens transforment l'acétylène en polymère solide amorphe.

Nous avons préparé le « bimésitylcobalt » dans le THF suivant la méthode de Zeiss, avec un rapport cobalt-magnésium égal à 1/2, mais en utilisant des concentrations huit fois supérieures : sur 80 mmoles de bromure de mésitylmagnésium, en solution dans 100 cm^3 de tétrahydrofuranne, nous faisons réagir, à — 70°C, sous atmosphère inerte, 40 mmoles de bromure de cobalt anhydre, également en solution dans 100 cm^3 de THF.

Mauret et Gaset indiquent que la décomposition thermique du mélange réactionnel, maintenu à la température ordinaire, donne au maximum 36 % de bimésityle, ce qui est en bon accord avec nos résultats. Ces auteurs avaient lié ce pourcentage constant à la quantité de « bimésitylcobalt » formé à — 70°C.

Nos expériences porteront d'abord sur l'étude de la polymérisation de l'hexyne-3; nous serons ensuite amenés à reprendre les expériences de Tsutsui et Zeiss sur le butyne-2.

1. Polymérisation de l'hexyne-3. — Sur le « bimésitylcobalt » préparé comme indiqué ci-dessus, nous faisons réagir, à — 70°C une solution d'hexyne-3 dans le THF, toujours sous atmosphère inerte. Après retour du mélange réactionnel à la température ordinaire, on effectue l'hydrolyse et les produits de la phase organique sont dosés par chromatographie en phase gazeuse.

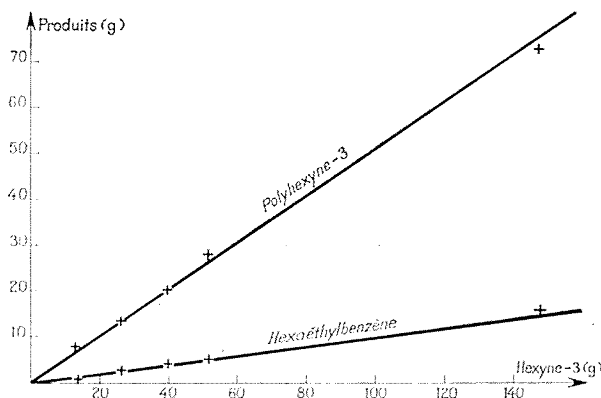


Fig. 1. — Polymérisation de l'hexyne-3.

On observe qu'il se produit effectivement deux réactions :

a. une réaction de trimérisation;

b. une réaction de polymérisation.

L'étude de l'influence de la concentration initiale d'hexyne-3 montre que les deux réactions sont catalytiques (tableau I, *fig.* 1) : les quantités de produits obtenus augmentent linéairement avec la quantité d'hexyne-3 introduite.

Tableau I

Hexyne-3 introduit (g)	13,15	26,25	39,4	52,5	147,6
Hexaéthylbenzène (g)	1	1,6	3,5	4,5	14
Poly (hexyne-3) (g)	8	14	20	28	72

Tableau II

	C	H	O
Fraîchement préparé	86,76	12,08	0
Après quatre mois	63,04	7,13	29,80

Le polymère, fraîchement préparé, est blanc lorsqu'il est débarrassé des impuretés par plusieurs lavages au soxhlet (solution d'acide chlorhydrique, alcool, toluène). Il présente les caractéristiques suivantes :

— il est hydrofuge;

— il est insoluble dans les solvants organiques;

— il fixe le brome et il est lentement oxydable à l'air, ainsi que le montrent les résultats de l'analyse (tableau II).

La dernière analyse correspond approximativement à la fixation de deux atomes d'oxygène sur une molécule d'hexyne-3 :

— Les spectres de masse font apparaître des quantités d'ions $C_2H_5^+$, $C_3H_7^+$, $C_4H_9^+$, ce qui est habituellement observé avec des paraffines linéaires. La fragmentation prend ensuite une allure cyclique, mais sans qu'on puisse mettre en évidence le pic parent d'un monomère éventuel;

— Le diagramme Debye-Scherrer présente trois anneaux de largeurs inégales, ce qui semble bien en faveur d'une structure régulière à faible

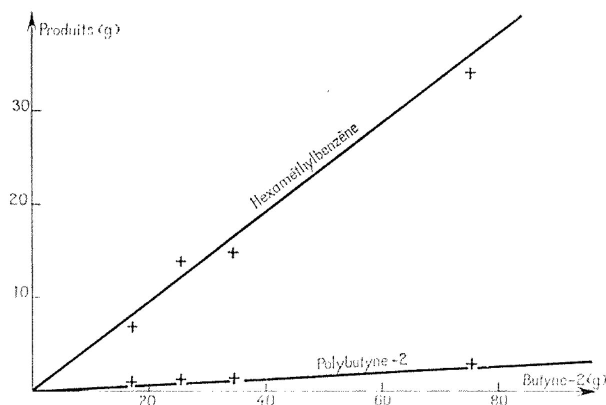


Fig. 2. — Polymérisation du butyne-2.

distance; les maximums correspondent aux distances réticulaires suivantes : 3,92, 7,77 et 16,56 Å;

— Enfin, le produit ne fond pas : sur le diagramme d'analyse thermique différentielle on relève, après une transition à peine marquée à 49°C, une décomposition à 155°C.

Ainsi, contrairement aux polymères de l'acétylène obtenus, soit par Job et Champetier, Champetier et Martynoff, Mauret et Gaset, il semble que le polymère de l'hexyne-3 obtenu présente un début d'organisation et ne puisse être qualifié de totalement amorphe.

D'autre part, la figure 1 représente la variation du poids des produits obtenus en fonction de la quantité initiale d'hexyne-3; cette variation est linéaire. On note de plus l'importance de la réaction de polymérisation (Rdt 50 %) par rapport à la trimérisation (10 %).

2. Polymérisation du butyne-2. — Le fait d'avoir obtenu une réaction de polymérisation de l'hexyne-3 nous a amenés à reprendre les expériences de Zeiss et Tsutsui sur le butyne-2; ces derniers, en effet, ne signalent pas la formation de polymère.

Avec les concentrations initiales choisies, l'expérience montre que, dans ce cas également, les deux types de réaction, trimérisation et polymérisation, ont lieu entre — 70 et + 20°C.

L'étude de l'influence de la concentration de butyne-2 montre que ces deux réactions sont catalytiques (tableau III, *fig.* 2).

TABLEAU III

Butyne-2 introduit (g)	17,3	25,9	35,6	75,6
Hexaméthylbenzène (g)	7	14	15	34
Poly (butyne-2) (g)	0,9	1	1,2	2,5

Le polymère obtenu présente les mêmes caractéristiques que le polymère de l'hexyne-3. En particulier sur le diagramme Debye-Scherrer, on relève quatre raies semblables dont les maximums correspondent à des distances réticulaires différentes : 3,26, 6,00, 7,09 et 15,97 Å. L'étude plus approfondie de ces polymères est actuellement en cours.

La comparaison des figures 1 et 2 fait apparaître une nette différence de comportement entre le butyne-2 et l'hexyne-3 : dans les deux cas, on observe deux réactions concurrentes; mais dans le cas du butyne-2 la trimérisation est largement favorisée (Rdt 50 % environ) aux dépens de la polymérisation (3 %).

On peut penser que l'encombrement plus réduit des groupes méthyle permette à la réaction de cyclisation du butyne-2 de devenir prépondérante. Pour ce dernier, le poids de polymère obtenu est très faible par rapport à celui d'hexaméthylbenzène, ce qui expliquerait que Zeiss et Tsutsui, opérant en solution très diluée, n'aient pas signalé sa formatin.

(*) Séance du 6 mars 1972.

(1) H. ZEISS et M. TSUTSUI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 825.
(2) M. TSUTSUI, *Amer. N. Y. Acad. Sci.*, 93, 1961, p. 133.
(3) G. COSTA, G. MESTRONI et G. BOSCARATO, *Ricerca Scient.*, 7, (2), 1964, p. 315.
(4) P. MAURET et A. GASET, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 983.
(5) A. JOB et G. CHAMPETIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 47, 1930, p. 279.
(6) G. CHAMPETIER et M. MARTYNOFF, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 2083.

Laboratoire
de Chimie organique structurale,
Université Paul Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31-*Toulouse,*
Haute-Garonne.

CHIMIE MINÉRALE. — *Le fluoronitrure de gadolinium* Gd_3NF_6. Note (*) de MM. **Bernard Tanguy, Michel Pezat, Josik Portier** et **Paul Hagenmuller**, transmise par M. Henri Moureu.

L'action de GdN sur GdF_3 conduit à un fluoronitrure Gd_3NF_6 de type fluorine, dont les propriétés magnétiques ont été étudiées.

Un petit nombre seulement de fluoronitrures à caractère ionique ont été isolés à ce jour [(1) à (9)]. Dans un précédent travail nous avons décrit la préparation et quelques propriétés du fluoronitrure de lanthane : LaN_xF_{3-3x} ($0,34 \leq x \leq 0,54$) (6). Il nous a paru intéressant d'étendre ce travail au système GdN-GdF_3 en vue d'une étude magnétique.

Préparation et étude cristallographique. — GdN est préparé selon la méthode d'Anselin (10) : action à 700°C de l'azote sur le métal finement divisé par hydruration; GdF_3 est obtenu par fluoruration de Gd_2O_3 à 500 °C. Les constituants de départ sont mélangés en toutes proportions par broyage sous azote sec et désoxygéné. Placés en creusets de molybdène, ils sont introduits dans une bombe d'alumine et chauffés sous pression d'azote de 2 bars.

L'analyse radiocristallographique, après traitements prolongés entre 1000 et 1300°C suivis, soit d'une trempe à l'air soit d'un refroidissement lent, ne laisse apparaître qu'une seule phase intermédiaire, de composition Gd_3NF_6 correspondant au rapport molaire $GdF_3/GdN = 2$. A 1300°C la réaction est totale au bout d'une dizaine d'heures.

L'analyse chimique confirme la composition du produit obtenu :

	% expér.	% théor.
Gd	78,5	78,65
N	2,3	2,33
F	19,2	19,02

Le gadolinium est dosé par complexométrie, l'azote par la méthode de Kjeldahl et le fluor par ionométrie à l'aide d'une électrode sélective Orion.

Le fluoronitrure se présente sous forme d'une poudre grise, remarquablement stable vis-à-vis de l'eau à température ambiante.

Gd_3NF_6 cristallise dans le système cubique avec la structure fluorine. Le paramètre de la maille est

$$a = 5,617 \pm 0,005 \text{ Å}.$$

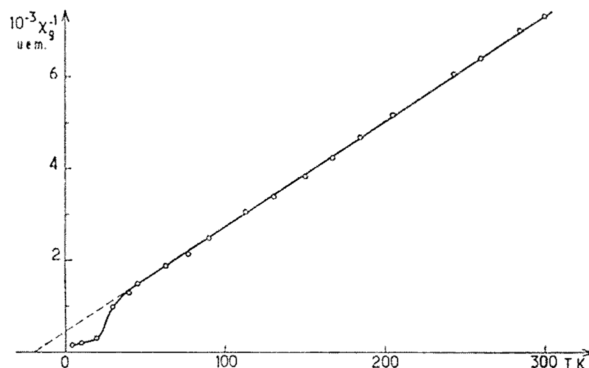
La densité mesurée ($d_{exp} = 7,47 \pm 0,05$) implique quatre motifs par maille ($d_{calc} = 7,49$).

Le fait que dans nos conditions expérimentales nous n'observions pas le domaine d'existence précédemment observé dans le cas du lanthane

suggère que l'azote occupe le tiers des sites entourés par des octaèdres de cations. Cependant, quel que soit le traitement thermique effectué, les spectres Guinier ne présentent aucune raie supplémentaire impliquant un ordre ou une distorsion du réseau. Une étude structurale par diffraction de neutrons est en cours.

Propriétés magnétiques. — Elles ont été étudiées de 4,2 à 300 K pour des champs variant de 0 à 20 000 Oe, à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant de type Foner (*fig.*).

Au-dessus de 30 K l'inverse de la susceptibilité suit une loi de Curie-Weiss ($\theta_p = -18$ K). Le moment magnétique effectif mesuré (8,08 μ_B) est en



Variation thermique de la susceptibilité réciproque de Gd_3NF_6.

bon accord avec la valeur calculée (7,94 μ_B) pour un ion dans l'état fondamental $^8S_{7/2}$.

En dessous de 30 K, Gd_3NF_6 semble antiferromagnétique, mais une faible aimantation spontanée apparaît ($\sigma_{mol} = 0{,}04$ μ_B à 4,2 K). Cette propriété ne semble pas attribuable à la présence de traces d'impuretés, que l'analyse chimique et radiocristallographique ne permet pas de déceler. Vu la méthode de préparation, celles-ci ne pourraient être en fait que le gadolinium métallique ou son nitrure, tous deux ferromagnétiques, mais dont les températures de Curie sont respectivement de 289 K ([11]) et de 69 K ([12]). Il semble donc que l'aimantation spontanée observée soit bien une propriétés du fluoronitrure lui-même.

Il est intéressant de comparer les propriétés magnétiques du fluoronitrure à celles de GdN et de GdF_3 qui est paramagnétique ([13]). Bien que le ferromagnétisme de GdN n'ait pas encore reçu d'interprétation définitive on peut penser, par analogie avec EuO dont il est isoélectronique et isostructural, qu'il résulte de couplages ferromagnétiques dipôle-dipôle ou par polarons; ces couplages sont en effet beaucoup plus forts que ceux résultant du superéchange par l'intermédiaire de l'azote ([14]). Dans GdF_3

en revanche de tels couplages ne peuvent intervenir : d'une part les interactions directes Gd—Gd sont entravées par l'effet écran des anions du fait de la coordinence élevée du gadolinium, d'autre part le caractère isolant du fluorure exclut un mécanisme par polarons; enfin l'absence de couplage par superéchange Gd—F—Gd résulte du caractère ionique de la liaison Gd—F.

Dans le fluoronitrure on n'observe pas de couplages ferromagnétiques dipôle-dipôle ou par polarons pour les mêmes raisons que pour le fluorure : la coordinence du gadolinium est statistiquement égale à 10 (8 F + 2 N) et Gd_3NF_6 est un isolant comme GdF_3. Seules des interactions de type antiferromagnétique par superéchange Gd—N—Gd peuvent alors intervenir [15].

(*) Séance du 13 mars 1972.

[1] R. Juza, R. Sievers et W. Jung, *Naturwissenschaften*, 53, 1966, p. 551.
[2] R. Juza et R. Sievers, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 363, 1968, p. 258.
[3] K. Yoshihara, M. Kanno et T. Mukaibo, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31, 1969, p. 985-988.
[4] Y. A. Buslaev, S. M. Sinitsyma, V. A. Boch-Kareva et M. A. Polikarpova, *Neorg. Mater.*, 4 (3), 1968, p. 453.
[5] S. Andersson, *J. Sol. State Chem.*, 1, 1970, p. 306-309.
[6] B. Tanguy, M. Pezat, J. Portier et P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, 6, 1971, p. 57-62.
[7] P. Ehrlich, W. Linz et H. T. Seifert, *Naturwissennschaften*, 58, 1971, p. 219.
[8] J. Galy, M. Jaccou et S. Andersson, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1657.
[9] R. Marchand et J. Lang, *Mat. Res. Bull.*, 6, 1971, p. 845-852.
[10] F. Anselin, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2616.
[11] F. Trombe, *Ann. Phys.*, 7, 1937, p. 385.
[12] J. P. Rebouillat et J. J. Weyssie, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4239.
[13] S. Kern et P. M. Raccah, *J. Phys. Chem. Solids*, 26, 1965, p. 1625.
[14] W. P. Wolf, T. R. Mc Guire et M. W. Shafer, *J. Appl. Phys.*, 35, 1964, p. 984.
[15] La Direction des Recherches et Moyens d'Essais nous a aidés matériellement pour ce travail.

Service
de Chimie minérale structurale
de l'Université
de Bordeaux I,
associé au C. N. R. S.,
351, cours de la Libération,
33-Talence,
Gironde.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses de composés hétérocycliques à partir des cyano- et dicyano-sélénophènes.* Note (*) de MM. **Philippe Chauvin, Jean Morel, Claude Paulmier** et **Paul Pastour**, présentée par M. Georges Champetier.

Les cyano- et dicyano-sélénophènes nous ont permis de synthétiser des composés à plusieurs noyaux hétérocycliques soit séparés, soit condensés, l'un d'eux étant celui du sélénophène.

Dans une publication antérieure nous avions décrit les cyano- et dicyano-sélénophènes [1], excellents intermédiaires pour la synthèse d'azoles.

Les thiocarbamoyl-2 (F 99°C), thiocarbamoyl-3 (F 139°C) sélénophènes ainsi que le dithiocarbamoyl-2.5 sélénophène (F 308°C), sont obtenus par action du sulfure d'hydrogène sur les dérivés cyanés correspondants [2]; les autres dithioamides possibles n'ont pu être isolés à cause de leur instabilité.

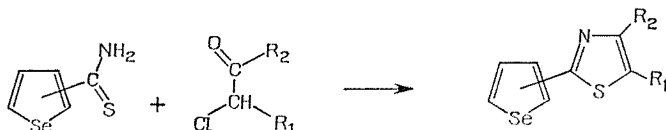
L'oxydation par l'eau oxygénée des cyano-2, cyano-3, dicyano-2.5 sélénophènes a permis d'isoler les carbamoyl-2, carbamoyl-3 [3], dicarbamoyl-2.5 (F 322°C) sélénophènes.

L'action de l'hydrogène sélénié préparé par hydrolyse acide du séléniure d'aluminium sur les cyano-2 et cyano-3 conduit aux sélénocarbamoyl-2 (F 98°C), sélénocarbamoyl-3 (F 127°C) sélénophènes.

Toutefois, pour les dicarbamoyl-3.4 (F 190°C), -2.4 (F 215°C) et -2.3 (F 203°C) sélénophènes le processus opératoire est le suivant :



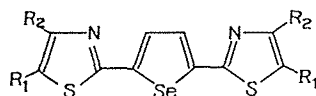
La condensation des monothioamides avec les α-halogénocétones selon la méthode de Hantzsch [4] conduit à divers séléniénylthiazoles.



avec :

R_1	COOEt	H	H	H
R_2	COOEt	CH_2Cl	thiényle-2	bromo-5 thiényle-2
α-C_4H_3Se (F°C)	61	52	55	105
β-C_4H_3Se (F°C)	62	63	92	107

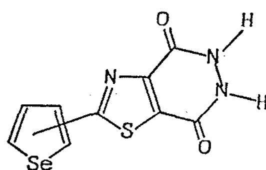
Avec le dithiocarbamoyl-2.5 sélénophène nous obtenons par bicondensation :



avec :

R_1.........	H	COOEt	H
R_2.........	α-thiényl	COOEt	CH_2Cl
F (°C)..............	>350	155	70 (déc.)

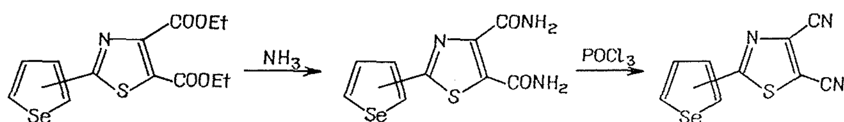
Les produits de condensation de l'α-chloro α-éthoxalylacétate d'éthyle ($R_1 = R_2 =$ COOEt) ont donné, selon des réactions analogues décrites par Robba et Le Guen ([5]), naissance à des dioxo-4.7 tétrahydro-4.5.6.7 thiazolo-[4.5-*d*] pyridazines,



α-C_4H_3Se (F 330°C)

β-C_4H_3Se (F 340°C)

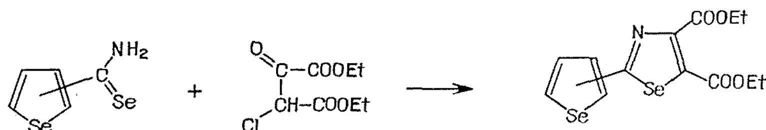
ou à des dicyano-4.5 thiazoles,



α-C_4H_3Se (F 320°C) α-C_4H_3Se (F 198°C)

β-C_4H_3Se (F 297°C) β-C_4H_3Se (F 145°C)

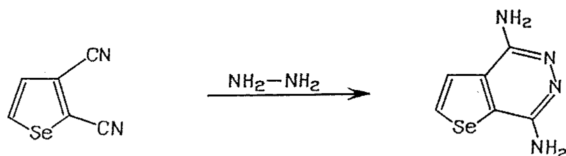
En outre, nous avons réalisé la synthèse de sélénazoles par condensation de l'α-chloro α-éthoxalylacétate d'éthyle sur les deux monosélénoamides du sélénophène.



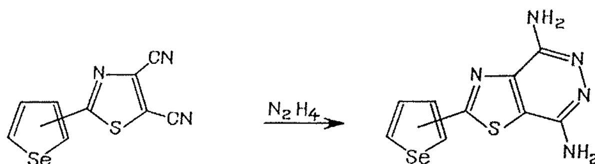
α-C_4H_3Se (F 58°C)

β-C_4H_3Se (F 67°C)

Par condensation d'hydrazine selon la réaction de Patel et Castle [6] sur le dicyano-2.3 sélénophène nous avons obtenu la diamino sélénolo pyridazine correspondante (F 235°C).



Cette réaction a été étendue aux dicyano-4.5 thiazoles précédemment préparés.



α-C_4H_3Se (F 225°C)

β-C_4H_3Se (F 155°C)

Les microanalyse élémentaires de tous les composés décrits ont donné des résultats en accord avec les pourcentages théoriques.

Dans les séries furannique, thiophénique et sélénophénique, l'étude des azoles est poursuivie et fera l'objet de publications ultérieures.

(*) Séance du 13 mars 1972.

(1) C. Paulmier, J. Morel et P. Pastour, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2511.
(2) A. Bernthsen, *Chem. Ber.*, 10, 1877, p. 1241.
(3) Yu. K. Yur'ev, N. K. Sadovaya et E. A. Grekova, *Zh. Obshch. Khim.*, 34 (3), 1964, p. 847-851.
(4) A. Hantzsch, *Ann. Chem.*, 250, 1889, p. 265.
(5) M. Robba, Y. Le Guen, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1762.
(6) N. R. Patel, et R. N. Castle, *J. Het. Chem.*, 3, 1966, p. 512.

Laboratoire de Chimie organique,
Institut Scientifique
de Haute Normandie,
76-Mont-Saint-Aignan,
Seine-Maritime.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Méthylène-indolines, indolénines et indoléniniums VI* [1]. *Action de réactifs oxydants. Hémisynthèse de la vincamine.* Note (*) de Mme **Georgette Hugel**, MM. **Jean Lévy** et **Jean Le Men**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La vincadifformine **1** est oxydée par le tétracétate de plomb en une acétoxy-indolénine **3**, qui se réarrange en milieu acide pour fournir la vincamine **11**, l'épi-16 vincamine **12** et l'apovincamine **13**. La vincadifformine **1** est oxydée par un peracide en hydroxyindolénine aminoxyde **6**, qui se réarrange dans l'acide acétique en présence de triphénylphosphine pour fournir la vincamine **11** et l'épi-16 vincamine **12**. Ces réactions semblent reproduire *in vitro* une étape de la biosynthèse de la vincamine.

Dans l'acide acétique à chaud en présence de zinc, la (—)-vincadifformine **1** [2] conduit [3] à l'ester indolique **8** [4] et à la « vincamsonine » (dérivé dihydrogéné de **7**) qui possède le squelette tétracyclique de l'intermédiaire postulé **7**. Kuehne, dans une synthèse totale, transforme avec un faible rendement l'ester **8** racémique en (±)-vincamine par une difficile oxydation du carbone 16 [5].

La présente Note expose une hémisynthèse de la (+)-vincamine **11** à partir de la (—)-vincadifformine **1**; l'oxydation précède cette fois le réarrangement.

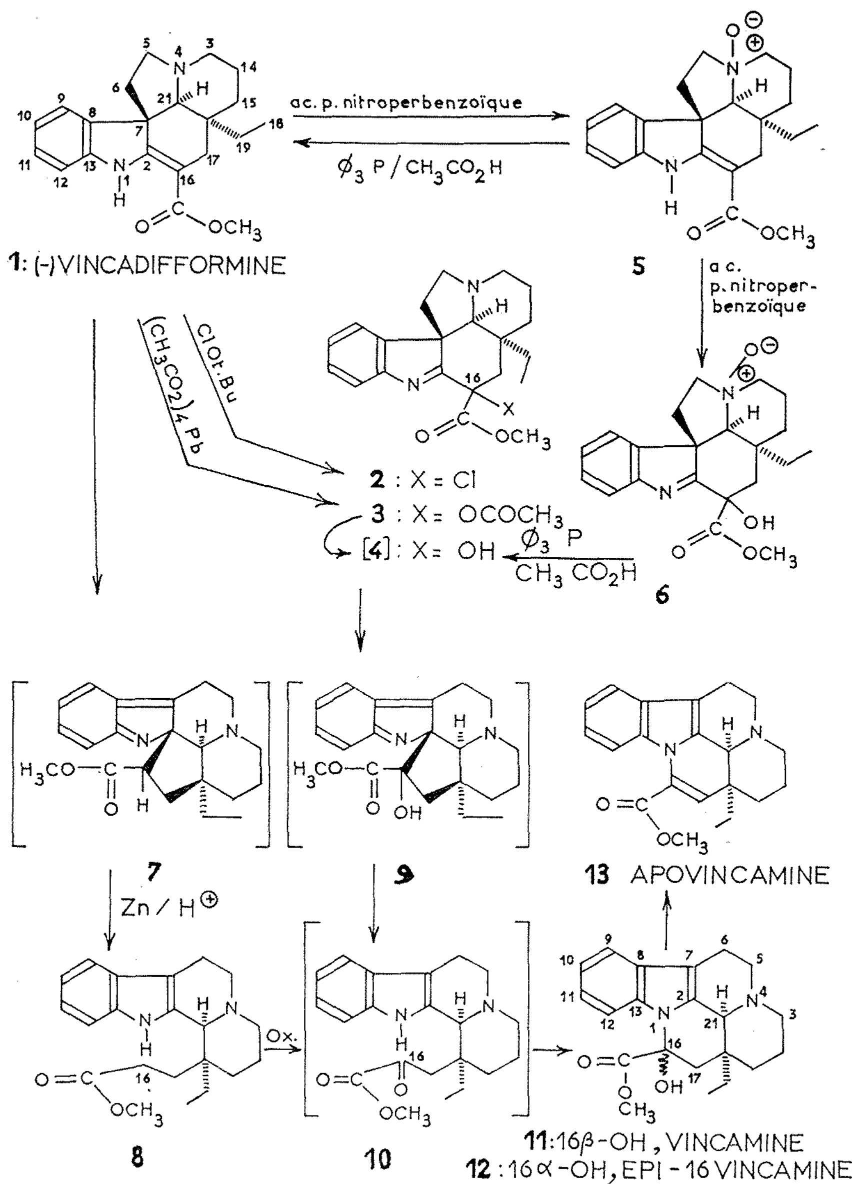
L'enchaînement ènamine de la (—)-vincadifformine **1** permet en effet l'attaque aisée du carbone 16 par un réactif oxydant électrophile :

Ainsi, l'*hypochlorite de tertiobutyle* transforme la (—)-vincadifformine **1** en la *chloroindolénine* **2** qui peut subir divers réarrangements mais n'a pu toutefois jusqu'à présent, conduire à l'hydroxyindolénine **4** espérée [[6], [7]].

Traitée par le *tétracétate de plomb* dans le benzène anhydre, la (—)-vincadifformine fournit, avec un rendement de 50 % environ, l'*acétoxy-indolénine* **3** ou (—)-acétoxy-16 méthoxycarbonyl-16 déhydro-1.2 aspidospermidine $C_{23}H_{28}O_4N_2$ [8]; F 186-187° (Kofler); $(\alpha)_D$ — 258° (C = 1, $CHCl_3$); λ_{max} (nm) (log ε), 226 (4,28), 267 (3,63); ν_{CO}^{KBr} 1745, 1260 cm^{-1}, absence de bande « N—H », $\delta_{COOCH_3} = 3,89.10^{-6}$, $\delta_{OCOCH_3} = 2,15.10^{-6}$ ($CDCl_3$).

L'acide acétique est sans action sur ce composé. En revanche, l'acide trifluoracétique dans le chloroforme à froid, ou encore l'acide acétique aqueux en présence d'acétate de sodium et à chaud, transforment le dérivé **3** en un mélange de (+)-vincamine **11** [[9] à [13]], de (—)-épi-16 vincamine **12** [14] et de (+)-apovincamine **13** [10], qui sont séparées par chromatographie sur couche mince de silice, et identifiées par leurs caractéristiques spectrales, leurs constantes physiques et des comparaisons directes avec des échantillons authentiques.

Il apparaît logique de penser que dans les conditions précitées, l'acétoxyindolénine **3** subit une hydrolyse partielle, et l'hydroxy indolénine **4**



ainsi formée se réarrange via l'intermédiaire **9** vers le cétoester **10**, responsable de l'obtention de la vincamine **11** et de l'épi-16 vincamine **12**, l'apovincamine **13** résultant d'une déshydratation ultérieure.

Dans les conditions les plus favorables, le rendement en (+)-vincamine s'établit à 36 % par rapport à la (—)-vincadifformine.

L'action sur la (—)-vincadifformine d'un équivalent d'un *peracide* tel que l'acide paranitroperbenzoïque dans le benzène anhydre, engendre

rapidement l'aminoxyde **5**, $C_{21}H_{26}O_3N_2$, F 260° (Kofler, d.); $(\alpha)_D$ — 213° (C = 0,42 méthanol), λ_{max} (nm) (log ε) 228 (3,99), 297 (3,99), 331 (4,11), $\nu_{CO\ conjugué}^{KBr}$ 1690 et 1615 cm^{-1}, spectre de masse identique à celui de la vincadifformine. Dans l'acide acétique en présence de triphénylphosphine ce composé régénère la (—)-vincadifformine.

Deux équivalents de *peracide* transforment en 24 h la (—)-vincadifformine **1** en l'*hydroxyindolénine-aminoxyde* **6** ou (—)-hydroxy-16 méthoxycarbonyl-16 déhydro-1.2 aspidospermidine-oxyde, $C_{21}H_{26}O_4N_2$, F 178-180° (Kofler, d.); $(\alpha)_D$ — 107° (C = 0,9 méthanol), λ_{max} (nm) (log ε), 223 (4,29), 270 (3,73), ν_{CO}^{KBr} 1738 cm^{-1}, ν_{OH} 3 450 cm^{-1}.

Dans l'acide acétique aqueux en présence de triphénylphosphine, ce composé subit la réduction du groupement aminoxyde et le réarrangement : après deux jours à froid, la (+)-vincamine **11** (66 %) et la (—)-épi-16 vincamine **12** (21 %) sont isolées du mélange réactionnel.

Ce réarrangement réalise effectivement *in vitro* dans des conditions douces un schéma biogénétique suggéré par Wenkert [15].

(*) Séance du 13 mars 1972.

(1) Méthylène-indolines, indolénines et indoléniniums, V : M. J.-Hoizey, L. Olivier, J. Lévy et J. Le Men, *Tetrahedron Lett.*, 1971, p. 1011.
(2) M.-M. Janot, J. Le Men et C. Fan, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3005.
(3) P. Maupérin, J. Lévy et J. Le Men, *Tetrahedron Lett.*, 1971, p. 999.
(4) La configuration 21-β-H attribuée initialement (3) à ce composé et à ses dérivés est erronée.
(5) M. F. Kuehne, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 2946.
(6) C. Pierron, J. Garnier, J. Lévy et J. Le Men, *Tetrahedron Lett.*, 1971, p. 1007.
(7) C. Pierron, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Reims, 1970.
(8) Les produits nouveaux ont donné des analyses centésimales, ou des pics moléculaires en spectrométrie de masse, en accord avec les formules globales indiquées.
(9) E. Schlittler et A. Furlenmeier, *Helv. Chim. Acta*, 36, 1953, p. 2017.
(10) J. Trojanek, O. Strouf, J. Holubek et Z. Cekan, *Tetrahedron Lettr.*, 1961, p. 702.
(11) M. Plat, P. Doh Kac Manh, J. Le Men, M.-M. Janot, H. Budzikiewicz, J. M. Wilson, L. J. Durham et C. Djerassi, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 1082.
(12) J. Mokry et I. Kompis, *Lloydia*, 27, 1964, p. 428.
(13) J. Trojanek, Z. Kablicova et K. Blaha, *Chem. and Ind.*, 1965, p. 1261.
(14) J. Mokry et I. Kompis, *Tetrahedron Lett.*, 1963, p. 1917.
(15) E. Wenkert et B. Wickberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 1580.

Laboratoire de Transformations et Synthèse de Substances naturelles, Faculté de Pharmacie, 51, rue Cognacq-Jay, 51-Reims, Marne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de l'équilibre des formes associées du brome dans l'α-bromuration de l'acide acétique.* Note (*) de MM. **Bernard Hecquet** et **Jean Landais**, présentée par M. Henri Normant.

Lors de l'α-bromuration de l'acide acétique, l'évolution des formes associées du brome, observées en spectrométrie Raman, s'explique par des équilibres très rapides entre ces formes et non par leur réaction simultanée à des vitesses différentes sur une entité dérivant de l'acide acétique.

Au cours d'une étude cinétique de la réaction de bromuration de l'acide acétique nous avions mis en évidence, par spectrométrie Raman [1], la présence de formes associées du brome (Br^-, nBr_2). Si on attribue les bandes Raman à 250 et 170 cm^{-1} (*fig.* 1) à deux de ces formes, l'allure de leur évolution peut s'expliquer au moins de deux façons extrêmes : ou bien chacune de ces formes a un rôle spécifique dans la réaction, se forme et évolue séparément, ou bien l'une seulement des formes est active et se trouve toujours en équilibre avec les autres, indépendamment de la réaction. Si la seconde hypothèse est exacte, des constantes d'équilibre entre les différentes formes du brome doivent pouvoir être obtenues à partir de solutions acétiques connues de Br^- (bromure d'ammonium) et de brome engendrant les formes associées. On doit pouvoir, à partir de ces constantes et des concentrations en brome total et en brome moléculaire, titrées en cours de réaction, retrouver l'allure des courbes expérimentales de la figure 1. S'il est facile de titrer le brome total restant (Br_2 moléculaire + Br_2 associé) par le thiosulfate, le brome moléculaire par spectrométrie (bande à 310 cm^{-1}) à l'aide d'un étalonnage, les ions Br^- par le nitrate d'argent; le titrage des formes associées, détruites lors du titrage par le thiosulfate, demande une étude préalable afin de déterminer des coefficients de proportionnalité entre la hauteur de bande Raman et la concentration en molécules de brome respectivement associées dans chaque forme. Cette détermination nécessite l'attribution des différentes bandes à des formes Br^-, $n\,Br_2$ précises, n entrant en jeu dans le calcul des concentrations de Br_2 associé. Nous avons donc été amenés à émettre des hypothèses sur ces formes (mal précisées par la littérature), la cohérence des coefficients obtenus dans les diverses hypothèses permettant de les confirmer ou de les infirmer.

Calcul des coefficients de proportionnalité, évaluation du nombre de molécules de Br_2 associées. — Les solutions de Br_2, à 100°C, en présence de Br^- dans l'acide acétique montrent, en fait, trois bandes en spectrométrie Raman, attribuables au brome associé et situées à 250, 210 et 170 cm^{-1}. La bande correspondant à Br_2 moléculaire se trouve à 310 cm^{-1}; il paraît logique d'attribuer celles qui se placent respec-

tivement à 250, 210 et 170 cm^{-1} à des formes de plus en plus éloignées de la forme moléculaire (c'est-à-dire plus perturbé par l'ion Br^-) soit, par exemple, à Br_7^-, Br_5^-, Br_3^-, ou bien, les bandes à 210 et 170 cm^{-1} évoluant de façon assez semblable, à Br_5^- (250 cm^{-1}) et à Br_3^- (210 et 170 cm^{-1}).

Le titrage des entités présentes dans n solutions de Br^- dans CH_3CO_2H ayant toutes des concentrations différentes (cinq solutions de 0,3 à 0,65 M

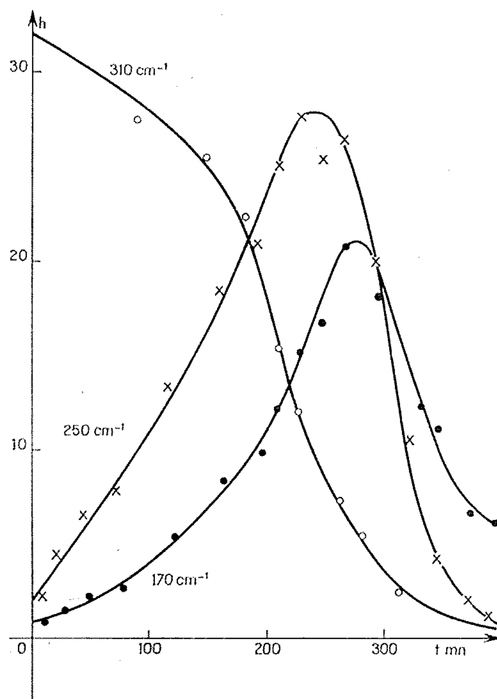


Fig. 1

pour Br_2 et 0,15 à 0,38 M pour Br^-) devait permettre de choisir l'une des deux hypothèses. Soit A^n la concentration moléculaire en brome associé pour la $n^{\text{ième}}$ solution, on a

$$A^n = [Br_2 \text{ total}] - [Br_2 \text{ moléculaire}]$$

et

$$1^{\text{re}} \text{ hypothèse : } A^n = 3\,[Br_7^-] + 2\,[Br_5^-] + [Br_3^-],$$
$$2^{\text{e}} \text{ hypothèse : } A^n = 2\,[Br_5^-] + [Br_3^-].$$

Soit α, β, γ les coefficients de proportionnalité entre les hauteurs h_1^n, h_2^n, h_3^n des bandes relatives à Br_7^-, Br_5^-, Br_3^- pour la $n^{\text{ième}}$ solution et les concentrations en moles de Br_2 associées respectivement aux trois formes. On obtient deux systèmes distincts de n équations :

$$A^n = 3\,\alpha\,h_1^n + 2\,\beta\,h_2^n + \gamma\,h_3^n \qquad (1^{\text{re}} \text{ hypothèse}),$$
$$A^n = 2\,\alpha\,h_1^n + \gamma\,h_3^n \qquad (2^{\text{e}} \text{ hypothèse}).$$

(Dans le deuxième cas on néglige la bande à 210 cm^{-1}, faible et évoluant de façon similaire, en première approximation, à celle de 170 cm^{-1}). Nous avons vérifié expérimentalement que seul le second système était cohérent. Dans les conditions de l'expérience $\alpha_{\text{moyen}} = 3{,}03 . 10^{-2}$ et $\gamma_{\text{moyen}} = 10^{-2}$. La bande à 240 cm^{-1} serait donc attribuée à Br_5^- et celle à 170 cm^{-1} à Br_3^-, ceci en accord avec les conclusions de J. C. Evans et

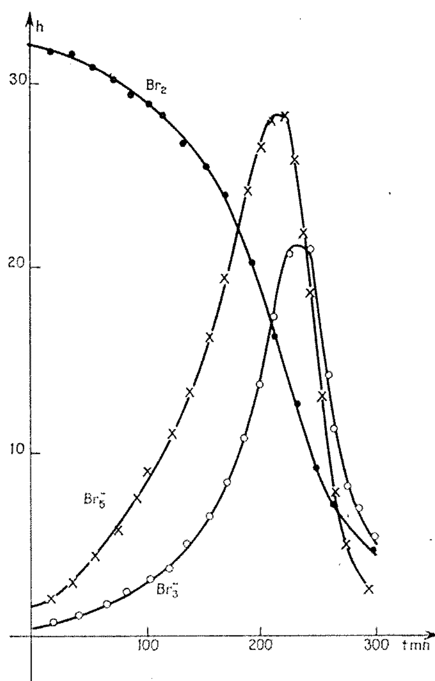
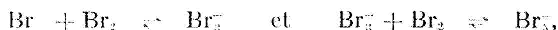


Fig. 2

Y. S. Lo (²). Nous pensons que cette attribution est l'approximation la plus cohérente compte tenu des moyens que nous avons employés mais que l'utilisation d'un matériel plus élaboré pour l'évaluation de l'aire des pics permettra de préciser la structure des formes associées du brome.

Détermination de l'ordre de grandeur des constantes d'équilibre. — Soit les équilibres



$$Br^- + Br_2 \rightleftharpoons Br_3^- \quad \text{et} \quad Br_3^- + Br_2 \rightleftharpoons Br_5^-,$$

on aura

$$K_1 = \frac{[Br_3^-]}{[Br^-][Br_2]} \quad \text{et} \quad K_2 = \frac{[Br_5^-]}{[Br_3^-][Br_2]}.$$

Connaissant α et γ nous pouvons déduire, pour chaque essai les concentrations en Br_3^- et Br_5^- par spectrométrie Raman. La concentration en

ions Br^- peut être tirée de la relation de conservation des ions bromure; si B^n est leur concentration totale

$$B^n = [Br^-] + [Br_3^-] + [Br_5^-], \qquad \text{d'où} \qquad [Br^-] = B^n - [Br_3^-] - [Br_5^-].$$

Il vient

$$K_1 = 3{,}1 \pm 0{,}3, \qquad K_2 = 1{,}3 \pm 0{,}3 \qquad (\text{en } x \text{ mole}^{-1}).$$

Calcul de l'évolution de Br_3^- et Br_5^- au cours de la réaction. — A chaque instant nous pouvons tirer de l'expérience les concentrations en brome total et en brome moléculaire. En utilisant les constantes calculées précédemment nous pouvons déterminer les concentrations des différentes entités qui seront cohérentes si les équilibres supposés régissent bien les formes du brome. Soit, pour un temps donné :

$$A = [Br_2 \text{ total}] - [Br_2 \text{ moléculaire}] = [Br_3^-] - 2[Br_5^-],$$

d'où

$$[Br_3^-] = \frac{A}{2K_2[Br_2] + 1} \qquad \text{et} \qquad [Br_5^-] = \frac{A - [Br_3^-]}{2}.$$

La figure 2 représente les courbes obtenues en convertissant les concentrations en hauteur de bandes. La similitude de l'évolution des hauteurs de bandes sur les figures 1 et 2 confirme l'hypothèse des équilibres. (Le décalage dans le temps est dû à l'impossibilité de réaliser le dosage spectrographique et le dosage chimique dans des conditions strictement identiques.)

Les spectres ont été réalisés au Laboratoire de Spectroscopie Raman de l'Université des Sciences et Techniques de Lille.

(*) Séance du 28 février 1972.

(1) M. Delhaye, B. Hecquet, J. Landais, J. C. Merlin et F. Wallart, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 314.
(2) J. C. Evans et G. Y. S. Lo, *J. Org. Chem.*, 1967, p. 1483.

Laboratoire de Chimie organique III,
Université des Sciences
et Techniques,
B. P. n° 36,
59-*Villeneuve-d'Ascq,*
Nord.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse des acides bromo et dibromométhylène-succiniques (bromoitaconiques).* Note (*) de Mme **Marcelle Levas** et M. **Émile Levas**, présentée par M. Henri Normant.

Préparation et propriétés de $CCl_2=CH—C(CO_2Me)=CBr_2$; l'action de H_2SO_4 concentré mène à l'anhydride de l'acide dibromoitaconique

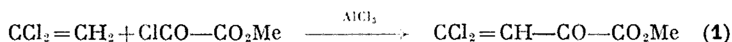


$$CO_2H—CH_2—C(CO_2H)=CBr_2.$$

Étude de l'action de la soude sur l'anhydride; formation à la suite de deux transpositions successives de $CO_2H—CHBr—C(CO_2H)=CHBr$ réductible en l'acide monobromoitaconique $CO_2H—CH_2—C(CO_2H)=CHBr$.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons montré que l'on pouvait préparer avec un bon rendement l'α-cétoester éthylénique **1** à partir du dichloréthylène. Nous avons étudié la transformation de ce composé en diènes conjugués par action des P-ylures $(C_6H_5)_3P=CX_2$ résultant de l'action de CCl_4 ou de CBr_4 sur la triphénylphosphine.

Comme dans le cas des polyhalogénoacroléines ([2]), l'action d'une solution de phosphine dans CCl_4 mène à une masse goudronneuse; par contre, l'action à température ordinaire d'une solution dans CH_2Cl_2 de CBr_4 et de phosphine permet de préparer l'ester diénique **2** avec un rendement de l'ordre de 75 %; liquide $É_2$ 121-122° dont la structure a été vérifiée par infrarouge et RMN :

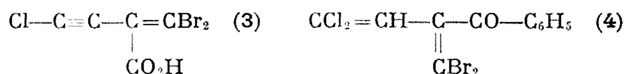


$$CCl_2=CH_2+ClCO—CO_2Me \xrightarrow{AlCl_3} CCl_2=CH—CO—CO_2Me \quad (1)$$



$$\xrightarrow{(C_6H_5)_3P+CBr_4} CCl_2=CH—C(CO_2Me)=CBr_2 \quad (2)$$

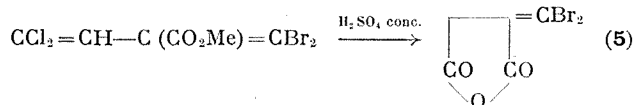
La saponification de l'ester **2**, délicate en raison de sa facile halogénolyse en milieu basique, a été réalisée par action à température ordinaire d'une solution hydrométhanolique de soude N; l'acide obtenu [Rdt 74 %; deux formes allotropiques, F (HCO_2H) 75-76° et 94-95°] peut servir de point de départ pour diverses préparations telles que la synthèse de l'acide chloroacétylénique **3**, F 124-126° (action de la quantité théorique de soude N/10) ou de la cétone **4**, F 86-88° par réaction de Friedel et Crafts à partir du chlorure d'acide (préparé par action de $SOCl_2$, $É_3$ 108-109°, F 35-36°) :

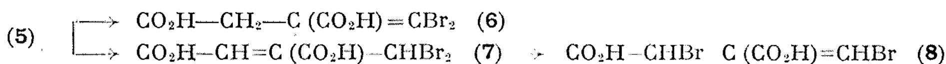


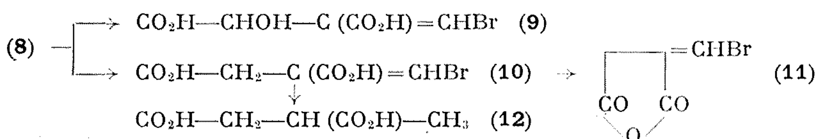
$$Cl—C\equiv C—\underset{\displaystyle CO_2H}{\underset{|}{C}}=CBr_2 \quad (3) \qquad CCl_2=CH—\underset{\displaystyle CBr_2}{\underset{||}{C}}—CO—C_6H_5 \quad (4)$$

L'action de H_2SO_4 concentré sur l'ester **2** s'est révélée particulièrement intéressante : le chauffage de la solution acide vers 115-125° donne lieu à un abondant dégagement de HCl avec formation de l'anhydride dibromo-

itaconique **5** que l'on précipite en versant le mélange sur de la glace et purifie par sublimation sous vide (Rdt 72 à 82 %), solide blanc, F ($CHCl_3$) 155-156°; son hydrolyse mène au diacide **6**, F (eau) 165-167° que l'on peut retransformer en anhydride par action de CH_3COCl; l'action de MeOH conduit à l'acide-ester $CO_2Me-CH_2-C(CO_2H)=CBr_2$, F ($CCl_4$) 79-81°, accompagné d'une petite quantité de l'acide-ester isomère F 107-108°,5; les acide-esters peuvent être transformés en diester É$_{2,5}$ 132-133°, par action du méthyl-1 *p*-tolyl-3 triazène.







Action de la soude sur l'anhydride dibromoitaconique. — La dissolution de l'anhydride dans les solutions de NaOH mène à un mélange d'acides dont la composition dépend essentiellement de la concentration en base et de la température. Une étude par RMN montra qu'il se formait initialement un mélange des acides **6** et **7**, la proportion de ce dernier acide (qui résulte d'une prototropie) croissant rapidement avec la concentration en soude. Nous avons pu obtenir des mélanges renfermant 70 % d'acide **7** en ajoutant par fractions l'anhydride à un grand excès (10 moles/mole) de soude 4 N fortement agitée; l'halogénolyse reste faible (0,1 ion-g Br^- environ/mole d'anhydride) si la réaction est effectuée au voisinage de 0° et si l'on acidifie dès la dissolution de l'anhydride terminée.

Il n'est pas possible de séparer les acides **6** et **7**, extraits de la solution par l'éther, en raison de la possibilité d'une deuxième transposition de type aniotropique transformant l'acide **7** en son isomère **8**. Cette transposition se manifeste en RMN par la disparition progressive des deux signaux attribuables à l'acide **7** ($\delta = 6{,}76$ et $6{,}86.10^{-6}$) avec corrélativement apparition des deux signaux de l'acide **8** ($\delta = 5{,}36$ et $8{,}0.10^{-6}$), le signal de l'acide **6** ($\delta = 3{,}63.10^{-6}$) restant inchangé (solution dans $CD_3-CO-CD_3$, référence TMS); l'isomérisation très lente dans l'éther est rapide dans l'acétone et totale après 1 h de reflux.

Nous avons pu isoler **8** avec un rendement de 50 % environ par rapport à l'anhydride mis en œuvre en utilisant sa faible solubilité dans le toluène bouillant : le mélange des acides **6** et **8**, obtenu après isomérisation au sein

de l'acétone, est épuisé à deux ou trois reprises par le toluène (20 cm^3/g) en analysant, après chaque traitement, l'insoluble par RMN; l'acide **8** est finalement recristallisé dans HCO_2H : solide, F 223-224°, de configuration probable Z d'après le déplacement chimique du proton éthylénique.

PROPRIÉTÉS DE L'ACIDE BROMOMÉTHYLÈNE-2 BROMO-3 SUCCINIQUE (**8**). — Il permet de préparer avec des rendements quantitatifs l'acide-alcool **9** par chauffage avec la quantité théorique de NaOH N pendant 30 mn à 80° : solide, F 160-162°, $\delta_{CH} = 5{,}32$ et $7{,}95.10^{-6}$ (deutériocétone).

Nous avons pu d'autre part réaliser sa réduction partielle en acide monobromoitaconique **10** par ébullition de sa solution dans l'alcool isopropylique renfermant une quantité équimoléculaire de IK avec du magnésium en poudre. Cet acide, F 146-148°, est facilement transformé par CH_3COCl en anhydride **11**, aiguilles F (CCl_4) 122-124°, dont la structure a été vérifiée par infrarouge et RMN (doublet $\delta = 3{,}71.10^{-6}$ et triplet $\delta = 8{,}0.10^{-6}$; ${}^4J = 2{,}9$ Hz; solution dans $CD_3-CO-CD_3$). Nous étudions actuellement les possibilités de cette méthode de réduction sélective.

La réduction de l'acide **10** en acide méthylsuccinique **12** (alliage de Raney + soude) confirme la structure de la chaîne de tous les composés préparés qui ont également fait l'objet d'une étude infrarouge.

Le détail de ces recherches sera publié dans un autre recueil.

(*) Séance du 27 mars 1972.

(1) M. LEVAS, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 92.

(2) C. RAULET et E. LEVAS, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1467; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2598.

Laboratoire de Chimie organique C,
U. E. R.
Structure et propriétés de la matière,
Université de Rennes,
avenue du Général-Leclerc,
35-*Rennes,*
Ille-et-Vilaine.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Relation entre la capacité calorifique des solutés dans l'eau et leur influence sur la structure de celle-ci.* Note (*) de M. Michel Lucas et Mlle Anne de Trobriand, présentée par M. Gaston Charlot.

La capacité calorifique élevée de solutés organiques volumineux dans l'eau est plutôt considérée comme un indice de l'influence considérable de la température sur leurs propriétés structurales que comme un indice de leur pouvoir structurant. La variation avec la concentration en sel de la capacité calorifique partielle molaire du bromure de tétrabutylammonium en solution dans l'eau est ainsi en accord avec les conclusions tirées de l'étude de la modification de la bande infrarouge de l'eau à 2135 cm^{-1} provoquée à différentes températures par l'addition de sel.

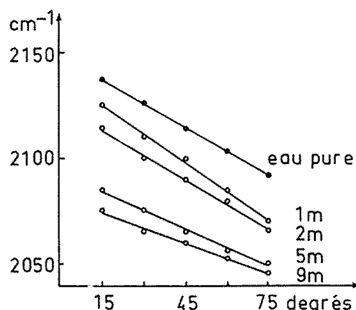
La capacité calorifique partielle molaire d'un soluté dans l'eau est considérée comme un des paramètres permettant de déduire l'influence du soluté sur la structure de l'eau. Frank et Wen [1] ont été amenés à proposer le concept de la structuration de l'eau par les cations tétra-alkylammonium par suite de la capacité calorifique élevée du bromure de tétrabutylammonium dans l'eau à 25°. Ces auteurs pensent que le cation de ce sel a pour effet de renforcer dans son voisinage immédiat les liaisons hydrogène entre molécules d'eau. Par suite de ce renforcement il faut fournir une énergie plus considérable pour élever la température de la solution que dans le cas de l'eau pure et cela correspond à une capacité calorifique élevée pour le soluté.

Cependant les résultats des mesures spectroscopiques [(2), (3)] ont paru indiquer que l'introduction dans l'eau du bromure de tétrabutylammonium avait pour effet d'affaiblir les liaisons hydrogène entre molécules d'eau. Dans ces conditions, l'interprétation des valeurs expérimentales élevées de la capacité calorifique de ce sel dans l'eau reste à préciser.

Kauzmann et Eisenberg [4] ont été amenés, pour interpréter la différence entre la capacité calorifique de la glace et celle de l'eau liquide, qui est voisine du double, à invoquer deux effets différents : Une élévation de température a pour effet d'augmenter les vibrations moléculaires, ce qui correspond à une capacité calorifique de vibration, et en outre de déformer ou de changer la structure de l'eau liquide, ce qui correspond à une capacité calorifique de configuration. Dans le cas de la glace, la structure du réseau cristallin n'est pas modifiée par une élévation de température, la capacité calorifique de configuration est nulle et la capacité calorifique expérimentale correspond seulement à la capacité calorifique de vibration.

La force des liaisons hydrogène est vraisemblablement plus grande dans la glace que dans l'eau liquide. Les idées de Kauzmann et Eisenberg conduisent donc à interpréter la valeur élevée d'une capacité calorifique non plus forcément comme l'indice de l'existence de fortes liaisons hydrogène, mais aussi bien comme l'indice de la modification de la structure du milieu sous l'influence de la température.

Par ailleurs Eley, [5] a montré que lors de la dissolution d'une molécule non polaire dans l'eau, la variation par mole de soluté de l'énergie interne ΔU correspondant à la formation dans le solvant de la cavité contenant le



Influence de l'addition de bromure de tétrabutylammonium sur le déplacement de la bande infrarouge de l'eau en fonction de la température et de la concentration en sel des solutions.

soluté était reliée au volume molaire ΔV de celui-ci dans l'eau et aux coefficients de dilatation cubique α et de compressibilité β de l'eau pure par la relation

$$\Delta U = \frac{\alpha T}{\beta} \Delta V.$$

Aux températures inférieures à 4°, la variation négative d'énergie interne peut correspondre au renforcement des liaisons hydrogène entre molécules d'eau autour de la cavité et aux températures supérieures, la variation positive peut correspondre à l'affaiblissement des liaisons hydrogène. La capacité calorifique c_p du soluté dans l'eau est donnée à 4° par la relation

$$c_p = c_{pg} - R + \frac{T \Delta V}{\beta} \frac{\partial \alpha}{\partial T},$$

où c_{pg} est la capacité calorifique du soluté à l'état gazeux. La première relation traduit le fait que l'élévation de température a pour effet de modifier l'influence du soluté sur la structure de l'eau dans le sens d'une déstructuration relative. Il apparaît donc comme logique de considérer le terme $(\partial \alpha / \partial T)(T \Delta V / \beta)$ comme correspondant pour le soluté à la capacité calorifique de configuration. Celle-ci est importante. En effet, le coefficient $(\partial \alpha / \partial T)(T / \beta)$ est égal à 4° à 1,9 cal/cm³. Cette théorie a permis

de rendre compte de manière satisfaisante de la capacité calorifique expérimentale du méthane dans l'eau connaissant son volume molaire ([6]).

Considérons maintenant les solutions aqueuses de bromure de tétrabutylammonium. Ce sel a dans l'eau un volume molaire voisin de 300 cm^3 et sa capacité calorifique partielle molaire en solution diluée est voisine de 260 cal ([1]). Nos mesures spectroscopiques [([2]), ([3])] ont montré par ailleurs que l'élévation de température augmentait à faible concentration le pouvoir déstructurant de ce sel. Il paraît donc possible d'attribuer la raison de cette capacité calorifique élevée à l'existence de la capacité calorifique de configuration et non pas à un effet structurant de ce sel vis-à-vis de l'eau. Par ailleurs, si l'on fait varier la concentration du sel dans l'eau, on s'aperçoit ([3]) que la capacité calorifique partielle molaire du sel est approximativement constante tant que la concentration ne dépasse pas 1,2 mole par kilogramme d'eau, puis décroît brusquement, de sorte que lorsque la molalité est voisine de 2, la valeur de la capacité calorifique est inférieure d'environ 80 cal à la valeur initiale.

Sur la figure nous avons représenté la variation de la position de la bande infrarouge de l'eau au voisinage de 2135 cm^{-1} en fonction de la température et de la concentration de la solution en sel. On peut interpréter les résultats expérimentaux de la façon suivante ([2]) : l'addition de sel a pour effet de déstructurer l'eau, et cet effet croît avec la concentration de la solution. Aux faibles concentrations l'accroissement de la température augmente considérablement le pouvoir déstructurant du sel comme le montre la courbe correspondant à la solution de molalité unité. Ceci correspond à l'existence d'une capacité calorifique de configuration élevée. Aux concentrations plus fortes en sel, l'influence de la température sur le pouvoir déstructurant du sel est différente : lorsque la molalité de la solution est égale à 2, le pouvoir déstructurant du sel est indépendant de la température, correspondant à une capacité calorifique de configuration certainement plus faible. On arrive ainsi à justifier la variation observée expérimentalement.

(*) Séance du 20 mars 1972.

([1]) H. S. FRANK et W.-Y. WEN, *Disc. Faraday Soc.*, 24, 1957, p. 133.

([2]) M.-M. MARCIACQ-ROUSSELOT, A. DE TROBRIAND et M. LUCAS, *J. Phys. Chem.* (sous presse).

([3]) A. DE TROBRIAND, M. CECCALDI, M. HENRY, M.-M. MARCIACQ-ROUSSELOT et M. LUCAS, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 919.

([4]) D. EISENBERG et W. KAUZMANN, *The structure and Properties of Water*, Oxford, Clarendon Press, 1969, p. 174.

([5]) D. D. ELEY, *Trans. Faraday Soc.*, 35, 1939, p. 1281.

([6]) D. N. GLEW, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 933.

Département de Génie radioactif,
C.E.N.F.A.R., B. P. nº 6,
92-*Fontenay-aux-Roses,*
Hauts-de-Seine.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude électrochimique de la solubilité du chlorure d'argent dans les nitrates de lithium et de sodium fondus et leurs mélanges.* Note (*) de M. **Jean-Baptiste Lesourd** et Mlle **Catherine Vallet**, transmise par M. Pierre Rouard.

La solubilité du chlorure d'argent dans des mélanges $LiNO_3$-$NaNO_3$ fondus a été déterminée par potentiométrie, entre 330 et 400°C, pour des fractions molaires en $LiNO_3$ variant de 0 à 1. Dans le nitrate de sodium pur la solubilité est donnée par $\log_{10} x_{AgCl} = 0,590 - 2\,198/T$ et dans le nitrate de lithium pur par $\log_{10} x_{AgCl} = 1,465 - 2\,823/T$.

La faible solubilité du chlorure d'argent [1] a été mesurée dans le nitrate de sodium fondu [2] mais non, à notre connaissance, dans le nitrate de lithium fondu. En liaison avec un travail précédent [3] il nous

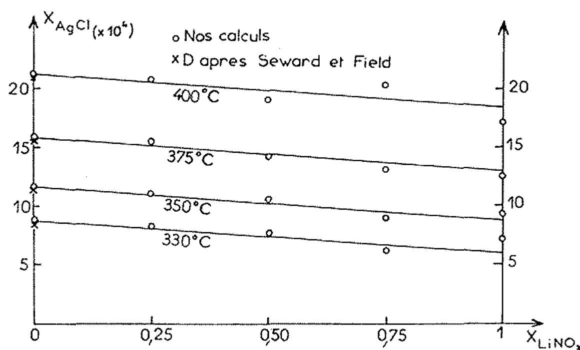
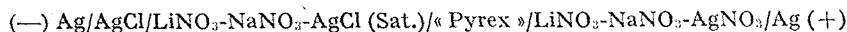


Fig. 1

est apparu utile de déterminer cette solubilité dans les nitrates de lithium et de sodium et leurs mélanges fondus.

Partie expérimentale. — La force électromotrice E des cellules :


(—) Ag/AgCl/$LiNO_3$-$NaNO_3$-AgCl (Sat.)/« Pyrex »/$LiNO_3$-$NaNO_3$-$AgNO_3$/Ag (+)

où une fraction molaire $x_{2_{AgNO_3}}$ en nitrate d'argent (de l'ordre de 2.10^{-2}) est introduite à droite et où les fractions molaires x_{LiNO_3} en nitrate de lithium sont identiques de part et d'autre de la membrane, a été mesurée, à 0,5 mV près (pour un point donné concentration-température), à l'aide d'un potentiomètre « Cambridge Microstep » de 330 à 400°C. L'enveloppe de verre et le creuset, ainsi que des électrodes métalliques de référence analogues aux nôtres, ont été décrits [(4), (5)]. Il en est de même du repérage des températures [(4), (5)]. L'électrode Ag/AgCl est l'une de

ces électrodes d'argent, recouverte d'une mince couche de chlorure d'argent par immersion dans ce sel fondu. L'ensemble est placé dans un courant d'argon desséché sur du chlorure de calcium anhydre. Les sels (« Riedel-de Haën » chimiquement purs), sont pesés après passage à l'étuve et, fondus, placés dans un courant d'argon pendant 48 h.

La membrane de verre a été décrite dans une Note précédente ([3]). Le maintien en température du four à deux enroulements de « Kanthal » se fait à l'aide d'un régulateur « Réglindex » (régulation grossière) et d'un relai « M. E. C. I.-D. A. T. » (régulation à 0,5°C près). Ce dispositif est

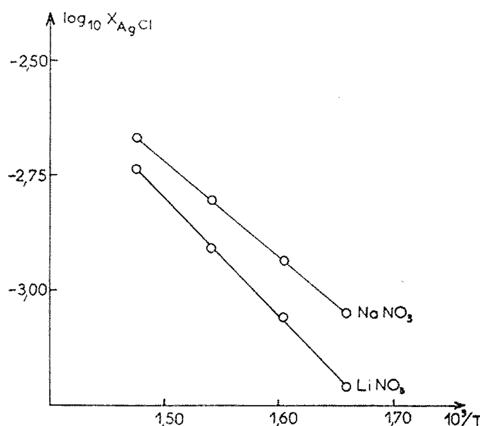


Fig. 2

voisin de celui que nous avons utilisé pour l'obtention de résultats antérieurs ([3]).

Résultats. — On a

$$E = E_a + \frac{RT}{F} \operatorname{Log} \frac{\gamma_{2_{AgNO_3}} x_{2_{AgNO_3}}}{\gamma_{1_{AgNO_3}} x_{1_{AgNO_3}}},$$

γ désignant un coefficient d'activité et x une fraction molaire; les indices 1 et 2 se réfèrent respectivement aux compartiments de gauche et de droite de la cellule. E_a est le potentiel d'asymétrie mesuré préalablement, auquel se réduit le potentiel de membrane. A partir des données, on peut aisément remonter à $x_{1_{AgNO_3}}$, $x_{2_{AgNO_3}}$ et E_a étant connus. Pour le calcul de γ_{AgNO_3}, nous avons retenu les valeurs, les plus récentes, de Boxall et Johnson ([7]). $x_{1_{AgNO_3}}$, ainsi calculée, correspond à la fraction de chlorure dissociée [([7]), ([8])]. La constante de formation du complexe AgCl peut s'écrire

$$K = Z\left[\exp\left(-\frac{W}{RT}\right) - 1\right],$$

où Z est un nombre de coordination et où W est un paramètre ayant les dimensions d'une énergie ([8]). Dans le nitrate de sodium, pour $Z = 6$, on interprète les données expérimentales avec $W = -4{,}60$ kcal.mol^{-1}. Par extrapolation linéaire, on trouve ([8]), $W = -5{,}07$ kcal.mol^{-1} dans le nitrate de lithium; dans les cas intermédiaires, une interpolation est possible ([8]). Ayant ainsi obtenu K, nous avons calculé la solubilité en AgCl à partir de $x_{1_{AgNO_3}}$ dans les mélanges étudiés (pour $x_{1_{LiNO}}$ variant de 0 à 1, par intervalles de 0,25). Les points calculés, à 330, 350, 375 et 400°C, à partir des données correspondant à ces cinq expériences, ont été portés en fonction de x_{LiNO_3} (*fig.* 1). On constate une variation sensiblement linéaire. Les points obtenus dans le nitrate de sodium sont en très bon accord avec les mesures de Seward et Field ([2]), obtenus par une méthode différente. Pour les solutions riches en nitrate de lithium les incertitudes sont plus importantes. Ceci pourrait être dû à la corrosion de l'électrode de référence [([6]), ([9])]. Il faut noter d'autre part que dans ce cas, la valeur de W nécessaire pour le calcul de la constante K est trouvée par extrapolation ([8]). Cette détermination peut aussi introduire une erreur systématique. Dans le nitrate de lithium pur, la solubilité du chlorure d'argent est bien représentée en fonction de la température (*fig.* 2) par l'expression

$$\log_{10} x_{AgCl} = 1{,}465 - \frac{2\,823}{T},$$

dans le nitrate de sodium cette expression est

$$\log_{10} x_{AgCl} = 0{,}590 - \frac{2\,198}{T}.$$

On trouve donc pour une température donnée la solubilité du chlorure d'argent supérieure dans le nitrate de sodium pur à celle déterminée dans le nitrate de lithium pur.

(*) Séance du 27 mars 1972.

([1]) M. A. ZAKHARCHENKO et A. G. BERGMAN, *Sbornik Statei Obshch. Khim. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 1, 1953, p. 131.

([2]) R. N. SEWARD et P. E. FIELD, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 210.

([3]) J. B. LESOURD et C. VALLET, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1213.

([4]) J. B. LESOURD et J. A. PLAMBECK, *Can. J. Chem.*, 47, 1969, p. 3387.

([5]) J. B. LESOURD, *M. Sc. Thesis*, University of Alberta, 1969.

([6]) L. G. BOXALL et K. E. JOHNSON, *Trans. Faraday Soc.*, 67, 1971, p. 1433.

([7]) D. G. HILL, J. BRAUNSTEIN et M. BLANDER, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 1038.

([8]) J. BRAUNSTEIN (S. PETRUCCI, Editor), *Ionic Interactions*, Academic Press, New-York, 1971, p. 199.

([9]) A. CONTE et M. D. INGRAM, *Electrochim. Acta*, 13, 1968, p. 1551.

Laboratoire de Thermodynamique,
associé au C. N. R. S.,
Université de Provence,
Saint-Jérôme, 13-Marseille, 13[e]*,*
Bouches-du-Rhône.

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude de l'action de la lumière sur une cathode d'étain en milieu stanneux acide.* Note (*) de M. **Alain Jeanne** et Mme **Denise Laforgue-Kantzer**, présentée par M. Georges Champetier.

La théorie de la cristallisation permet d'interpréter convenablement la cinétique à l'éclairement de l'électrode Sn^{II}/Sn dans le domaine des faibles surtensions. Les paramètres de transfert et de diffusion ne sont pas modifiés en première approximation. L'effet de la lumière peut s'interpréter par un abaissement de barrières de potentiel.

Nous avons mis en évidence pour la première fois un effet photoélectrochimique sur cathode d'étain (1). Après avoir étudié les régimes transitoires à l'obscurité par la théorie de la cristallisation [(2), (3), (4)], dans le domaine des très faibles surtensions, nous étendons cette théorie à l'explication des cinétiques observées durant l'éclairement. Les conditions expérimentales sont identiques à celles des travaux antérieurs [(1), (5)].

Lorsqu'on éclaire la cathode quand le $(p+1)^{\text{ième}}$ état stationnaire est atteint à l'obscurité, son potentiel diminue et prend la valeur stationnaire $(\eta_{p+1,\infty} - \Delta\eta_\infty)$ (*fig.* 1).

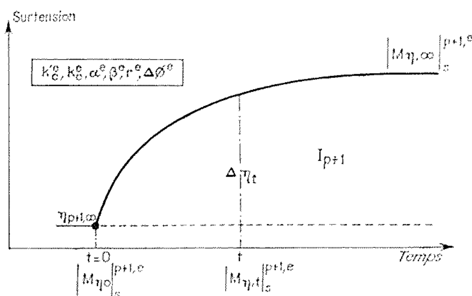


Fig. 1

Les relations exprimant les densités de courant d'oxydation et de réduction sont analogues à celles écrites à l'obscurité (5). (On indexe d'un *e* les grandeurs pouvant varier : k'^e et k^e, constantes de vitesse d'oxydation et de réduction; α^e et β'^e, coefficients de symétrie; r^e, constante de vitesse de diffusion superficielle des adions; $\Delta\Phi^e$, potentiel de l'interface à l'équilibre; $|M\,\eta, 0|_s^{p+1,e}$, concentration superficielle d'adions à l'instant $t = 0$ durant le $(p+1)^{\text{ième}}$ échelon d'intensité; $|M\,\eta, t|_s^{p+1,e}$, concentration superficielle d'adions au temps t durant le $(p+1)^{\text{ième}}$ échelon d'intensité.)

Le flux des adions prend la forme

$$J = r^e [\,|M\,\eta, t|_s^{p+1,e} - |M\,\eta, 0|_s^{p+1,e}]. \tag{1}$$

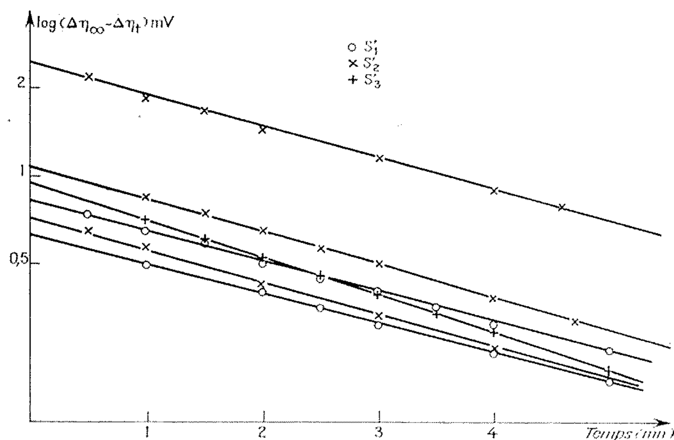


Fig. 2

L'expression de la densité du courant d'oxydation devient :

(2) $$\left|\overleftarrow{i_{p+1}}\right| = i_0^e \frac{|\,M\,\eta,\,t\,|_s^{p+1,\,e}}{|\,M\,\eta,\,0\,|_s^{p+1,\,e}} \exp\left[\frac{\beta'^e\, z\, F\,(\eta_{p+1,} \quad - \Delta\eta_t)}{RT}\right].$$

L'expression de la densité du courant de réduction prend la forme

(3) $$\left|\overrightarrow{i_{p+1}}\right| = i_0^e \exp - \left[\frac{\alpha^e\, z\, F\,(\eta_{p+1,\,\infty} - \Delta\eta_t)}{RT}\right].$$

En suivant la méthode de calcul de J. O'M. Bockris, on obtient l'expression

(4) $$\frac{\partial}{\partial t}\left[\text{Log}\,(\Delta\eta_\infty - \Delta\eta_t)\right] = - r^e.$$

Application au système Sn^{II}/Sn. — 1° Les courbes (*fig.* 2)

$$\text{Log}\,(\Delta\eta_\infty - \Delta\eta_t) = f(t)$$

sont en première approximation des droites vérifiant (4).

2° Elles permettent le calcul de la constante de diffusion r^e pour un état de surface donné (tableau). A 5 % près la constante de diffusion des adions est indépendante de l'éclairement.

3° Nous avons trouvé qu'à 3 % près le coefficient α était indépendant de l'éclairement ([6]); si l'on émet l'hypothèse que le paramètre β', comme le paramètre α qui a un sens physique analogue, n'est pas sensiblement modifié par l'éclairement on aboutit à

(5) $$E = \frac{(\Delta\eta_{t=0} - \Delta\eta_\infty)^0}{(\Delta\eta_\infty - \Delta\eta_{t=0})^e} = \frac{|\,M_0\,|_s^e}{|\,M_0\,|_s} \frac{S^e}{S^0} \simeq \frac{|\,M_0\,|_s^e}{|\,M_0\,|_s},$$

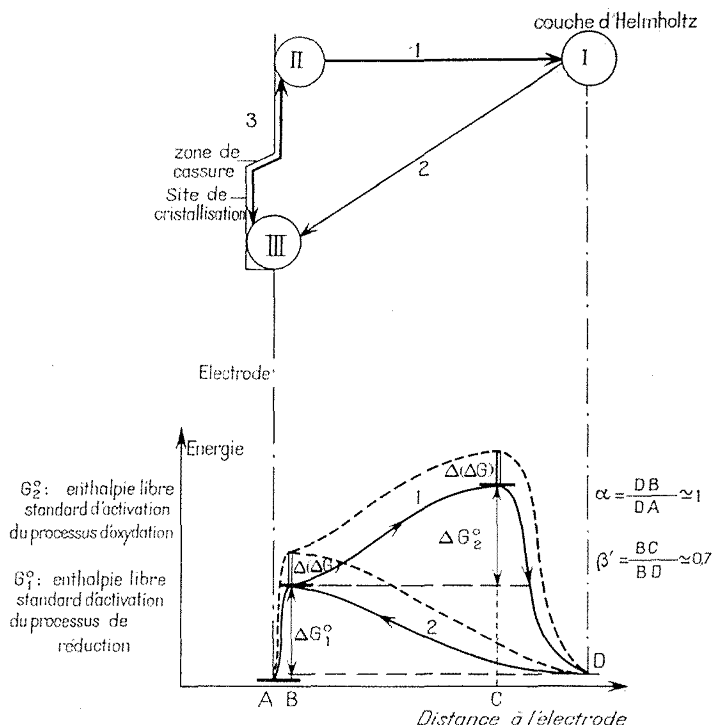


Fig. 3. — Mécanisme réactionnel et diagramme énergie-distance.

I : ion; II : adion; III : atome métallique.

1 : processus d'oxydation; 2 : processus de réduction; 3 : diffusion de surface.

pourvu que les surfaces ne soient pas trop modifiées. ($|M_0|$, concentration superficielle d'adions à l'équilibre; S, surface active de l'électrode.)

Par extrapolation des droites de la figure 2 à l'instant $t = 0$ on trouve que le rapport (5) est constant, indépendant de l'état de surface des électrodes et égal à 2,5 (tableau).

TABLEAU

État de surface	S'_1		S'_2			S'_3
I (μ A)	103	70	118	86	69	130
$(\Delta\eta_\infty - \Delta\eta_{t=0})_e$ (mV)	0,83	0,63	2,45	1,05	0,72	0,95
$r^e . 10^3$ (s^{-1})	3,97	3,95	3,98	4,25	4,20	4,8
$r^0 . 10^3$ (s^{-1})	4,1		4,2			5,0
$(\Delta\eta_{t=0} - \Delta\eta_\infty)$	2,20	1,65	–	2,50	1,80	–
E	2,6	2,6	–	2,4	2,5	–

Par ailleurs, le courant d'échange à l'obscurité ou à la lumière est de la forme

$$I_0 = S\, z\, F\, k\, |M^{z+}|_s \exp\left(-\alpha\, z\, F \frac{\Delta\Phi\, e}{RT}\right) = S\, z\, F\, k'\, |M_0|_s \exp\left(\beta'\, z\, F \frac{\Delta\Phi\, e}{RT}\right)$$

($|M^{z+}|_s$, concentration superficielle des cations). Or l'expérience montre que le potentiel d'équilibre $\Delta\Phi\, e$ est le même à la lumière et à l'éclairement donc

$$|M_0|_s^e \frac{k'^e}{k'} = |M_0|_s \frac{k^e}{k},$$

de plus pour un même état de surface :

$$(6) \qquad E = \frac{|M_0|_s^e}{|M_0|_s} = \frac{I_0^e}{I_0} \frac{k'}{k'^e}.$$

Par extrapolation, après correction de diffusion, des courbes de surtension expérimentales tracées à l'obscurité et à l'éclairement, on trouve

$$\frac{I_0^e}{I_0} \simeq 2{,}44 \qquad \text{donc} \quad \frac{k'}{k'^e} \simeq 1,$$

ce qui peut s'interpréter par un abaissement sensiblement égal des barrières de potentiel; en effet, si la hauteur des deux barrières de potentiel est diminuée de $\Delta(\Delta G)$, l'enthalpie libre standard d'activation ΔG_2^0 demeure constante (*fig.* 3), et l'on trouve à partir de la relation (6) :

$$2{,}3 \text{ Log } E = \frac{\Delta(\Delta G)}{RT}, \qquad \text{donc} \quad \Delta(\Delta G) \simeq 536 \text{ cal.}$$

Ceci justifie la notation $|M\, \eta, \infty|_s^{p+1}$ et $|M\, \eta, 0|_s^{p+1, e}$, : la diminution par apport d'énergie lumineuse de ΔG entraîne une augmentation immédiate de la concentration superficielle d'adions.

Remarque. — La valeur trouvée pour $\Delta(\Delta G)$ est du même ordre de grandeur que dans les régimes de diffusion (6).

(*) Séance du 6 mars 1972.

(1) A. Jeanne et D. Laforgue-Kantzer, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1502.
(2) J. O'M. Bockris et A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Plenum Press, New-York, 1970.
(3) J. O'M. Bockris et G. A. Razumney, *Fundamental Aspect of electrocrystallization*, Plenum Press, New-York, 1967.
(4) J. O'M. Bockris et B. E. Conway, *Modern aspects of Electrochemistry*, n° 3, Butterworths, Londres 1964.
(5) A. Jeanne et D. Laforgue-Kantzer, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1328.
(6) A. Jeanne, Rapport de D. E. A., Reims, 1969.

Laboratoire d'Électrochimie
de la Faculté des Sciences,
Moulin de la Housse,
51-*Reims, Marne.*

CHIMIE QUANTIQUE. — *Inclusion d'effets dynamiques dans l'étude des réactions de protonation : cas du formamide.* Note (*) de M. **Bernard Mély** et Mme **Alberte Pullman**, présentée par M. René Wurmser.

La fonction d'onde d'une molécule permet d'évaluer ([1]) le potentiel électrostatique V (r) qu'elle crée dans l'espace environnant. L'énergie d'interaction coulombienne q V ([2]) entre la molécule et une charge ponctuelle q au point r représente une approximation au premier ordre de l'énergie d'interaction vraie ([2]) et, à ce titre, peut servir pour explorer les régions les plus favorables à l'approche d'un réactif. Plusieurs exemples ont en fait montré que cette quantité permet de prévoir les sites de protonation ou d'attaque électrophile [([3]) à ([7])], ce qui peut surprendre car l'indice considéré ne tient compte ni de la polarisation de la molécule attaquée, ni du transfert de charge vers le réactif, non plus que des déformations géométriques du site protoné.

Afin d'élucider les raisons de ce succès nous avons évalué ces effets complémentaires. L'exemple considéré ici est celui de la protonation du formamide pour lequel les potentiels ([6]) indiquent une très forte zone d'attraction vers l'oxygène du carbonyle et une autre, nettement moins forte, au-dessus (et au-dessous) de l'azote, en accord — semble-t-il — avec les tendances actuelles des conclusions expérimentales longtemps controversées ([8]).

Cette étude préliminaire utilise la méthode CNDO ([9]). Nous évaluons l'effet de polarisation pur en plaçant un proton nu (sans orbitale atomique vide) à une distance donnée de la molécule et en calculant la fonction d'onde et l'énergie moléculaire dans le champ de tous les noyaux, proton inclus. Puis nous incluons à la fois l'effet de polarisation et de transfert de charge, avec le proton situé au même point, portant cette fois une orbitale atomique vide. De plus, à l'étape intermédiaire de la molécule polarisée, nous recalculons le potentiel électrostatique vu par le proton. Le tableau I rassemble les résultats essentiels.

Effet de polarisation pur. — Il est calculé pour différentes positions du proton à 2 Å de la molécule, d'une part dans le plan moléculaire, d'autre part au-dessus du plan.

a. On observe un gain d'énergie par effet de polarisation quand le proton approche de l'oxygène (dans le plan et hors du plan), une perte d'énergie pour l'approche vers l'azote. La région la plus favorisée va de — 45 à + 45° autour de O dans le plan.

b. L'effet global résulte du gain d'énergie électronique dû au réarrangement, et de la répulsion nucléaire supplémentaire due au proton. Le gain

TABLEAU

Effets de polarisation et transfert de charge à 2 et 1 Å

θ	— 45	0	+ 45	+ 90
(a) électronique	— 3,3448	— 3,3004	—3,5463	— 4,4210
(a) nucléaire	+ 3,3115	+ 3,2639	+3,5170	+ 4,4200
(a) total	— 0,0333	— 0,0365	—0,0293	— 0,0010
ΔV	—10,2	—10,9	—9,5	—12,0
TC (2 Å)	— 0,1047	— 0,0690	—0,1085	— 0,1541
Δq (2 Å)	0,472	0,291	0,505	0,542
$\Delta\varepsilon_{tot}$ (2 Å)	— 0,1380	— 0,1055	—0,1378	— 0,1551
$\Delta\varepsilon_{tot}$ (1 Å)	— 0,4658	— 0,4376	—0,4632	— 0,4427
Δq (1 Å)	0,678	0,612	0,685	0,714

	π_N	π_{CN}	π_{CO}	π_O
(a) électronique	— 3,8924	— 4,1349	—4,0749	— 3,8779
(a) nucléaire	+ 3,9023	+ 4,1397	+4,0735	+ 3,8642
(a) total	+ 0,0098	+ 0,0048	—0,0014	— 0,0137
ΔV	— 4,0	–	–	–
TC (2 Å)	— 0,1532	–	–	–
Δq (2 Å)	0,546	–	–	–
$\Delta\varepsilon_{tot}$ (2 Å)	— 0,1434	–	–	–
$\Delta\varepsilon_{tot}$ (1 Å)	— 0,3481	–	–	–
Δq (1 Å)	0,767	–	–	–

θ° angle des directions OH^+ et CO (négatif du côté de CH).

(a) Variations d'énergies (u. a.) par rapport à la molécule isolée par polarisation à 2 Å.

ΔV : variation du potentiel électrostatique dû à la polarisation (kcal/mole).

TC : gain d'énergie (u. a.) par transfert de charge seul; Δq : charge transférée.

$\Delta\varepsilon_{tot}$: variation d'énergie totale à 2 et 1 Å (u. a.)

apparaît lié à la labilité du nuage électronique dans la direction d'approche : les deux orbitales moléculaires les plus labiles (les plus hautes orbitales occupées) sont en effet une paire libre σ_0 pratiquement pure dirigée à 90° de C=O, et une orbitale π délocalisée sur N, C, O. Mais les positions les plus « polarisables » de ce point de vue sont aussi celles où les répulsions nucléaires sont les plus fortes, si bien qu'au total les positions favorisées sont celles où les deux effets sont les plus faibles.

c. Les déplacements de charge sous l'effet du proton approchant indiquent en gros un drainage des électrons vers les positions attaquées (leur détail sera donné ailleurs).

d. La variation du potentiel électrostatique qui en résulte correspond pour toutes les positions à 2 Å à un accroissement de l'attraction par rapport à celle de la molécule non perturbée : manifestement *la polarisation du nuage se fait de façon à favoriser l'approche et ne change pas l'image qualitative statique.*

TRANSFERT DE CHARGE. — *a.* A 2 Å l'effet énergétique accompagnant le transfert stabilise préférentiellement les positions déshéritées par les effets précédents mais stabilise peu les autres. Il s'ensuit un déplacement angulaire des minimums autour de O et une amélioration de la situation du NH_2 vis-à-vis de la probabilité de protonation.

b. La stabilisation complémentaire à 2 Å va de pair avec la quantité de charge transférée. Ici encore se manifeste l'effet de la labilité locale du nuage électronique.

c. Quand on approche davantage (en géométrie rigide), la situation se modifie. Ainsi à 1 Å (distance approximative de protonation) la répulsion autour de l'azote est très forte, ce qui replace la protonation en N en situation défavorable. Le même phénomène se produit pour l'approche à 0° dans le plan, de sorte que les positions les plus favorables à la fixation finale se rapprochent de l'axe CO avec un minimum de part et d'autre.

RELAXATION DE LA RIGIDITÉ DU SITE ATTAQUÉ. — Pour vérifier que les conclusions précédentes ne s'inversent pas à nouveau si l'on permet à la géométrie du site attaqué de se modifier, une minimisation partielle a été faite, d'une part en laissant s'allonger la liaison CO, d'autre part en permettant la pyramidalisation du NH_3^+ avec variation des longueurs NH. Autour de O on trouve deux structures minimales d'énergies presque identiques, le proton étant à 1,04 Å de l'oxygène à $\pm$ 68° de CO, avec allongement de 0,12 et 0,13 Å du CO. Autour de l'azote la structure minimale est pyramidale ($NH = 1{,}08$ Å, $\widehat{CNH} = 111°$), très fortement stabilisée par rapport à la structure de départ, mais toutefois encore 30 kcal/mole moins stable que les formes protonées sur l'oxygène.

En conclusion, il semble qu'aucun des effets calculés, que l'on peut qualifier de « dynamiques » n'est assez puissant pour modifier la prédiction faite sur la base du modèle purement électrostatique. La polarisation joue de manière à renforcer l'attraction là où elle est déjà forte, et à masquer au mieux les répulsions. Le transfert de charge n'est pas forcément maximal pour la position de fixation finale du proton, et, bien que grand, son effet stabilisateur peut être contrebalancé par l'accroissement des répulsions lors de l'approche. Ce rôle, parfois déterminant, des répulsions a déjà été observé au niveau des potentiels électrostatiques ([4]), où elles sont incluses, ce qui est peut-être en fin de compte une raison essentielle du succès du modèle.

Il est bien évident que cette étude vaut ce que vaut la méthode CNDO. Une étude *ab initio* est en cours et une plus ample discussion sera donnée ailleurs.

(*) Séance du 27 mars 1972.

([1]) R. BONACCORSI, C. PETRONGOLO, E. SCROCCO et J. TOMASI, dans *Quantum aspects of heterocyclic compounds in Chemistry and Biochemistry* (*Jerusalem Symposia*, 2, E. Bergmann et B. Pullman Eds., Academic Press, New-York, 1970, p. 181).

([2]) R. Bonaccorsi, E. Scrocco et J. Tomasi, *Theoret. Section Progress Report*, Laboratoria di Chimica Quantistica del C. N. R. e Istituto di Chimica Fisica dell Universita Pisa, 1969-1970.

([3]) R. Bonaccorsi, E. Scrocco et J. Tomasi, *J. Chem. Phys.*, 52, 1970, p. 5270; *Theor. Chim. Acta* (Berl.), 21, 1971, p. 17.

([4]) R. Bonaccorsi, A. Pullman, E. Scrocco et J. Tomasi, *Theoret. Chim. Acta*, 24, 1972, p. 51.

([5]) C. Giessner-Prettre et A. Pullman, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 750.

([6]) R. Bonaccorsi, A. Pullman, E. Scrocco et J. Tomasi, *Chem. Phys. Lett.*, 12, 1972 p. 622.

([7]) G. Berthier, R. Bonaccorsi, E. Scrocco et J. Tomasi, *Theoret. Chim. Acta* (sous presse).

([8]) R. B. Homer et C. D. Johnson, dans *The Chemistry of Amides*, édité par J. Zabicky, Wiley-Interscience, New-York, 1970, p. 187.

([9]) J. A. Pople et G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, 43 S, 1965, p. 136.

Institut
de Biologie physicochimique,
13, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-Paris, 5e.

CRISTALLOCHIMIE. — *Préparation et propriétés structurales du phosphate d'oxovanadium* $V^{V}OP^{V}O_4$. Note (*) de Mme **Elisabeth Bordes** et M. **Pierre Courtine**, présentée par M. Paul Laffitte.

Les propriétés cristallochimiques ainsi que les conditions de préparation et d'existence du phosphate d'oxovanadium $VOPO_4$ sont présentées. Une nouvelle variété allotropique β de cet oxysel est mise en évidence.

Le phosphate d'oxovanadium $V^{V}OP^{V}O_4$ qui fait l'objet de l'étude présente est l'oxysel le plus simple dans la classe des composés encore mal connus qui résultent de l'incorporation de l'élément phosphore dans un réseau oxygéné de vanadium. Semi-conducteurs à l'état vitreux, catalyseurs à l'état amorphe ou cristallisé, ces phases offrent un grand intérêt théorique et pratique. Avant d'analyser les conditions de préparation et d'existence de $VOPO_4$, nous comparerons les caractéristiques essentielles de la forme cristalline α découverte récemment (1) avec celles d'une nouvelle variété allotropique β que nous venons de mettre en évidence.

L'analyse chimique, les mesures de densité, et l'indexation des diagrammes de diffraction X et de diffraction électronique, par isotypie avec les formes α et β du sulfate de vanadyle $V^{IV}OS^{VI}O_4$ [(1), (2), (3)], montrent l'étroite relation structurale entre ce dernier composé et $VOPO_4$. Le tableau en donne les paramètres cristallins calculés après un premier affinement, ainsi que ceux du dihydrate $VOPO_4$, 2 H_2O.

On sait que dans la forme quadratique α, les chaînes d'octaèdres (VO_6) liés entre eux par deux des sommets s'étirent le long de l'axe *c*. Les quatre autres oxygènes de chaque octaèdre sont partagés avec ceux des tétraèdres (PO_4) qui relient chacun quatre chaînes d'octaèdres (VO_6). Selon ce type de structure déjà décrite (2) on rencontre deux sortes de liaisons V—O parallèles à l'axe *c* : une liaison courte $(V—O_I)_1$ et une liaison beaucoup plus longue $(V—O_I)_2$, de sorte qu'en ne tenant pas compte de cette dernière, on peut envisager un environnement pentagonal autour de l'atome de vanadium [(2), (4)]. La structure en feuillets parallèles à la

Tableau

Phase	Système cristallin	Groupe d'espace	Paramètres	Z	d_x
$VOPO_4$, 2 H_2O...	Quadratique	C^3_{4h}	$a = 6,21$ Å $c = 7,41$	2	2,30
$VOPO_4$..........	»	C^3_{4h}	$a = 6,20$ $c = 4,11$	2	3,40
$VOPO_4$..........	Orthorhombique	D^{16}_{2h}	$a = 7,78$ $b = 6,13$ $c = 6,97$	4	3,23

direction réticulaire ⟨001⟩ est ainsi favorisée comme dans le cas de $VOSO_4$ α [2]. Elle est même accentuée par rapport à ce dernier composé, puisque, d'après les données bibliographiques, les liaisons $(V^V-O_I)_1$ ($\sim$ 1,58 Å) et $(V^V-O_I)_2$ (de 2,78 à 2,54 Å) sont respectivement plus courte et plus longue que les liaisons correspondantes $(V^{IV}-O_I)_1$ ($\sim$ 1,63 Å) et $(V^{IV}-O_I)_2$ ($\sim$ 2,47 Å) de l'ion vanadyle.

Morphologiquement les cristaux de $VOPO_4$ α se présentent au microscope optique sous forme de larges plaquettes jaunes et brillantes et l'abondance des clichés de diffraction électronique correspondant aux plans ⟨001⟩ confirme que ce type de structure conduit à une texture lamellaire marquée.

La structure orthorhombique β est déduite de la forme quadratique α par rotation des tétraèdres PO_4 de $\pm$ 90° autour d'axes parallèles à *b*. De sorte que chaque tétraèdre ne relie plus que trois autres chaînes d'octaèdres (VO_6), qui s'étirent suivant l'axe *a* [3] formant ainsi un empilement de blocs bidimensionnels. On observe au microscope électronique des aiguilles prismatiques.

Contrairement au cas du sulfate de vanadyle, on n'observe jamais la transition polymorphique $VOPO_4$ α → $VOPO_4$ β. Il était donc intéressant d'analyser cette anomalie par l'étude des conditions d'existence et des procédés de préparation de chacune des deux formes cristallines. Nous ne ferons ici que résumer les résultats obtenus qui feront l'objet prochainement d'une publication plus détaillée. L'analyse thermique (μ ATD et μ ATG) des réactions à l'état solide et la caractérisation des phases par diffraction X et électronique permettent d'établir les points suivants :

1° Sous $p_{O_2} = 1$ atm, les mélanges ou les solutions solides de phosphates et de vanadate d'ammonium réagissent pour conduire d'abord à la formation de sous-oxydes, qui se réoxydent immédiatement pour aboutir à la forme β à 595°C. Il semble que le type pyroxène de la structure de NH_4VO_3 favorise la formation des motifs finals décrits précédemment pour cette variété.

2° Dans les mêmes conditions de pression d'oxygène, la déshydratation de $VOPO_4$, 2 H_2O dès 130°C conduit à des hydrates inférieurs $VOPO_4$, $x\,H_2O$ ($x < 2$), puis à la phase anhydre $VOPO_4$ α. Dans ces structures hydratées les molécules d'eau s'insèrent entre les feuillets décrits pour la forme α, parallèles à la direction réticulaire ⟨001⟩ prépondérante sur les clichés de diffraction électronique. La texture de ces phases hydratées est ici encore lamellaire. Lors de la déshydratation, on observe le déplacement des raies de diffraction X entre 80 et 130°C *in situ* ou sur des échantillons trempés, exceptées celles du type *hk*0. Seul le paramètre *c* varie continûment selon *x*. On peut donc conclure à la formation de solutions solides entre les phases $VOPO_4$, 2 H_2O et $VOPO_4$, $x\,H_2O$, dont les domaines de stabilité thermodynamique ne pourraient être déterminés que par une

étude thermogravimétrique sous pression partielle d'oxygène et de vapeur d'eau. Dans ces conditions, on possède ici un des meilleurs modèles expérimentaux pour l'étude thermodynamique des équilibres divariants relatifs aux phases solides hydratées ([5]), tout comme l'a été le sulfate de calcium.

3° La phase anhydre β, stable jusqu'à 806°C sous $p_{O_2} = 1$ atm, n'est pas facilement réhydratable à l'air contrairement à la forme α. Cette dernière est stable entre 130 et 750°C dans les mêmes conditions de pression, mais on observe *in situ* entre ces deux températures une évolution notable du paramètre c de 4,22 Å à 130°C à 4,38 Å vers 700°C. Par contre, la valeur $c = 4,11$ Å donnée dans le tableau n'a été obtenue que pour des phases traitées à 400°C puis trempées à la température ordinaire.

4° Les deux formes α et β traitées thermiquement sous une pression partielle $p_{O_2} = 10^{-6}$ atm conduisent au même sous-oxyde dont la réoxydation délivre la structure β.

5° Pour la variété α issue de la déshydratation du dihydrate, le caractère lamellaire de sa structure et de sa texture confère aux cristaux une énergie libre de surface suffisamment élevée dans la direction réticulaire $\langle 001 \rangle$ pour empêcher la formation de la structure β de matrice différente.

Notons enfin que la réductibilité plus grande de $VOPO_4$ par rapport à V_2O_5 est nécessairement liée à la présence de l'orbitale moléculaire PO_4^{3-} dans le réseau dont les propriétés vibrationnelles et électroniques font l'objet d'une étude en cours.

(*) Séance du 27 mars 1972.

([1]) G. Ladwig, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 364, 1969, p. 225.
([2]) J. M. Longo et R. J. Arnott, *J. Solid State Chem.*, 1, 1970, p. 394.
([3]) P. Kierkegaard et J. M. Longo, *Acta Chem. Scand.*, 19, 1965, p. 1906.
([4]) R. J. H. Clark, *The Chemistry of Titanium and Vanadium*, Elsevier, 1968.
([5]) J. J. Gardet, B. Guilhot et M. Soustelle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 3377.

Laboratoire de Cinétique chimique,
Université de Paris VI,
1, *rue Guy-de-la-Brosse,*
75-Paris, 5e.

CRISTALLOCHIMIE. — *Détermination de la structure cristalline du* N-*méthylamide de l'acide pyro*-L-*glutamique.* Note (*) de MM. **André Aubry, Michel Marraud, Jean Protas** et **Jean Néel**, transmise par M. Jean Wyart.

Le N-méthylamide de l'acide pyro-L-glutamique cristallise dans le système monoclinique, groupe spatial P 2_1, avec les constantes réticulaires : $a = 7{,}80$ Å; $b = 6{,}92$ Å; $c = 6{,}82$ Å; $\beta = 109{,}08°$; $d_{calc} = 1{,}35$ g.cm^{-3}; Z = 2. La structure a été résolue par une méthode directe de détermination des phases. Le facteur résiduel, obtenu à partir de 527 réflexions est de 0,089. Les angles φ, ψ, χ_i et ω_i sont donnés.

Le N-méthylamide de l'acide pyro-L-glutamique cristallise dans l'hémiédrie énantiomorphe du système monoclinique. Le groupe spatial est P 2_1 avec les constantes réticulaires suivantes :

$$a = 7{,}80; \quad b = 6{,}92; \quad c = 6{,}82 \text{ Å}; \quad \beta = 109{,}08°;$$
$$d_{calc} = 1{,}35 \text{ g.cm}^{-3}; \quad V = 348 \text{ Å}^3 \quad \text{et} \quad Z = 2.$$

Les cristaux du N-méthylamide de l'acide pyro-L-glutamique ont été obtenus par lent refroidissement d'une solution du composé optiquement actif dans l'acétate d'éthyle. Ce composé a lui-même été préparé par réaction de l'ester méthylique de l'acide pyro-L-glutamique avec la méthylamine anhydre dans l'alcool absolu. Le groupe d'espace déterminé sur un échantillon cristallin montre l'existence d'un seul isomère optique au sein de la maille.

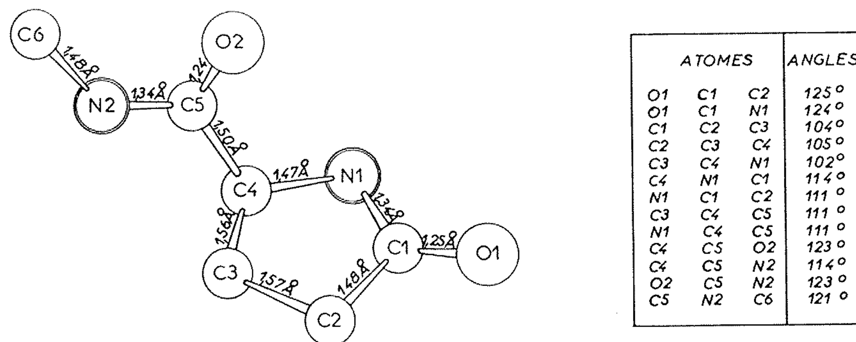
Tableau I

Les déviations standard, multipliées par 10^4, sont données sous chaque coordonnée

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
C 1...	0,3565	–0,3636	0,3455	0,0183	0,0180	0,0150	0,0009	0,0100	–0,0068
	11	13	10						
C 2...	0,2626	–0,5154	0,1946	0,0264	0,0133	0,0126	0,0014	0,0057	0,0034
	12	15	11						
C 3...	0,2187	–0,4133	–0,0188	0,0285	0,0211	0,0208	–0,0088	0,0083	–0,0189
	13	18	14						
C 4...	0,3516	–0,2379	0,0213	0,0198	0,0187	0,0149	0,0049	0,0024	–0,0120
	14	11	12						
C 5...	0,2595	–0,0603	–0,0939	0,0146	0,0156	0,0193	–0,0002	0,0084	–0,0030
	9	16	11						
C 6...	0,1482	0,0974	–0,4356	0,0260	0,0281	0,0226	0,0010	0,0049	–0,0038
	16	21	13						
O 1...	0,3948	–0,3753	0,5382	0,0327	0,0243	0,0170	–0,0047	0,0149	–0,0133
	11	0	9						
O 2...	0,2046	0,0735	–0,0091	0,0290	0,0267	0,0264	–0,0030	0,0169	–0,0160
	9	13	11						
N 1...	0,4003	–0,2117	0,2482	0,0216	0,0155	0,0141	–0,0054	0,0098	–0,0062
	11	10	9						
N 2...	0,2428	–0,0610	–0,2963	0,0234	0,0265	0,0187	–0,0064	0,0125	–0,0164
	9	15	10						

L'enregistrement du réseau réciproque a été réalisé sur un diffractomètre automatique « Nonius » CAD 3, avec le rayonnement K_α du cuivre. Sur les 573 réflexions indépendantes enregistrées, 527 ont été conservées jusqu'à l'obtention des résultats. Chaque réflexion a été corrigée des phénomènes de Lorentz et de polarisation. L'absorption a été négligée.

La structure a été résolue par une méthode directe de détermination des phases [([1]), ([2]), ([3])]. 142 phases ont été déterminées. La structure a été recherchée parmi une dizaine de solutions, toutes aussi probables *a priori*.



ATOMES			ANGLES
O1	C1	C2	125°
O1	C1	N1	124°
C1	C2	C3	104°
C2	C3	C4	105°
C3	C4	N1	102°
C4	N1	C1	114°
N1	C1	C2	111°
C3	C4	C5	111°
N1	C4	C5	111°
C4	C5	O2	123°
C4	C5	N2	114°
O2	C5	N2	123°
C5	N2	C6	121°

Fig. 1

Pour l'une d'entre elles, les sections de densité électronique, effectuées avec les facteurs de structure normalisés Eh comme coefficients des séries de Fourier, ont fait apparaître la totalité de la molécule.

L'affinement des coordonnées fractionnaires de chaque atome affecté d'un facteur d'agitation thermique individuel et anisotrope, conduit au facteur résiduel R = 0,089. Le tableau I donne les valeurs des coordonnées

TABLEAU II

Plan	Atomes	Déviations
1er plan peptidique	C 1	0,0003
	C 2	0,1265
	C 3	—0,1519
	C 4	0,0975
	O 1	—0,0451
	N 1	—0,0274
2e plan peptidique	C 4	—0,0139
	C 5	0,0047
	O 2	0,0029
	N 2	0,0245
	C 6	—0,0182

fractionnaires et de l'agitation thermique de chaque atome. La figure 1 montre la conformation de la molécule ainsi que les distances interatomiques et angles valentiels.

La molécule est contenue dans deux plans et les écarts des atomes au plan moyen, déterminés par une méthode de moindres carrés, figurent dans le tableau II. Les angles dièdres φ, ψ, ω_1, ω_2, χ_1, χ_2 et χ_3, calculés d'après les propositions de la commission IUPAC-IUB ([4]) adoptent les valeurs indiquées dans le tableau III.

Les tableaux II et III montrent que l'écart à la planéité de la fonction amide de conformation *cis*, incluse dans le cycle, est plus marqué que celui

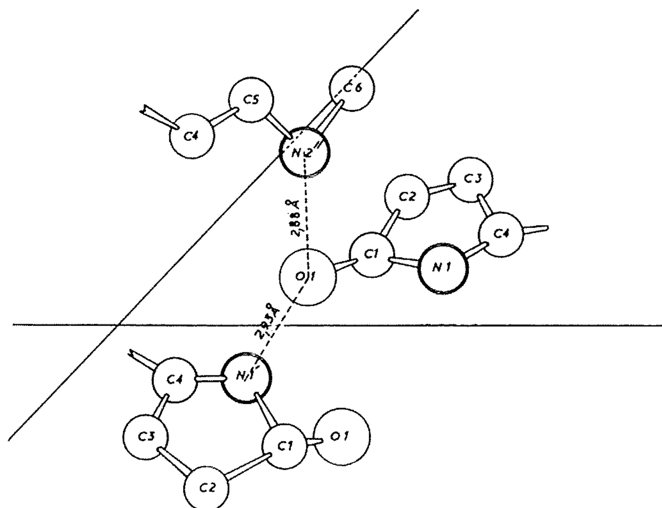


Fig. 2

de la fonction amide latérale. Une parfaite planéité du cycle pyrrolidone entraînerait en effet l'existence de contraintes autour des liaisons C 2—C 3 et C 3—C 4 qui adopteraient alors les conformations éclipsées.

L'examen des distances interatomiques dans le cristal semble montrer que l'atome d'oxygène O 1 du cycle pyrrolidone de chaque molécule participe à deux liaisons hydrogène distinctes. La première interaction s'établit avec le site N′ 1—H′ 1 ($d_{O1 \ldots N'1} = 2{,}93$ Å) de la molécule immédiatement inférieure. La deuxième interaction fait intervenir le site N″ 2—H″ 2 ($d_{O1 \ldots N''2} = 2{,}88$ Å) de la molécule immédiatement supérieure. Il est à noter que les directions O 1...N′ 1 et O 1...N″ 2 s'écartent

TABLEAU III

Angle	Liaison	Valeur (°)	Angle	Liaison	Valeur (°)
φ	N 1—C 4	129	χ_1	C 3—C 4	21
ψ	C 4—C 5	169	χ_2	C 2—C 3	340
ω_1	C 1—N 1	2	χ_3	C 1—C 2	190
ω_2	C 5—N 2	177			

fortement du plan moyen défini par le cycle pyrrolidone contenant l'atome d'oxygène O 1 (*fig.* 2). L'angle entre le plan défini par ce cycle et le plan défini par les atomes O 1, N' 1, N'' 2 est de 60°.

Il apparaît en outre que l'atome d'oxygène O 2 de la fonction amide secondaire de conformation *trans* est dans un environnement entièrement paraffinique et ne participe donc à aucune liaison hydrogène.

(*) Séance du 27 mars 1972.

(1) G. Germain, P. Main et M. M. Woolfson, *Acta Cryst.*, B, 26, 1970, p. 274.
(2) G. Germain, P. Main et M. M. Woolfson, *Acta Cryst.*, A, 27, 1971, p. 368.
(3) G. Germain et M. M. Woolfson, *Acta Cryst.*, B, 24, 1968, p. 91.
(4) *Biol. Chem.*, 9, 1970, p. 3471-3479.

A. A. et J. P. :
Laboratoire de Minéralogie
et Cristallographie,
Équipe de Recherche
associée au C. N. R. S.,
Université de Nancy I,
Case officielle n° 72,
54-*Nancy*-01, *Meurthe-et-Moselle;*
M. M. et J. N. :
Laboratoire
de Chimie organique industrielle,
Équipe de Recherche
associée au C. N. R. S.,
E.N.S.I.C.,
1, *rue Grandville,* 54-*Nancy*-01,
Meurthe-et-Moselle.

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et étude des hydrates du sulfate de vanadium II.* Note (*) de MM. **Joseph Tudo** et **Gérard Laplace**, présentée par M. Georges Champetier.

Pour la première fois, les sulfates de vanadium II à 7, 6, 4 et 1 molécules d'eau, sont caractérisés à l'état solide. Isomorphes de ceux du fer II, ils cristallisent dans le système monoclinique (les paramètres sont donnés). Le sulfate $VOHSO_4$, terme final de la déshydratation du monohydrate, est identifié. Sa maille est orthorhombique : $a = 7{,}26$ Å, $b = 6{,}31$ Å, $c = 7{,}16$ Å.

Si le degré d'oxydation 2 du vanadium est facilement accessible en solution, il est par contre difficile à conserver à l'état solide. En effet, peu de travaux portent sur les sels de vanadium II, puisque dans le cadre de notre étude, seuls les sulfates $VSO_4 . 6\,H_2O$ et $VSO_4 . 7\,H_2O$ ont été mentionnés [(1), (2), (3)].

La solution violette de vanadium II, obtenue par réduction électrolytique d'une solution de sulfate de vanadyle, est évaporée sous vide à la température ordinaire : les cristaux bleu-violet qui apparaissent sont lavés à l'alcool puis à l'éther. L'analyse chimique permet de leur attribuer la formule $VSO_4 . 6\,H_2O$. Isomorphes de $FeSO_4 . 6\,H_2O$, ils présentent une symétrie monoclinique :

$$\left.\begin{aligned} a &= 10{,}15 \mp 0{,}02 \text{ Å} \\ b &= \;\;7{,}30 \mp 0{,}02 \\ c &= 24{,}45 \mp 0{,}05 \end{aligned}\right\} \beta = 98°45'.$$

Par contre, l'addition d'un mélange éther-alcool à 90 % d'éther à la solution de vanadium II provoque la précipitation du sulfate $VSO_4 . 7\,H_2O$. Cet hydrate, de couleur mauve, cristallise dans le système monoclinique

$$\left.\begin{aligned} a &= 14{,}10 \mp 0{,}03 \text{ Å} \\ b &= \;\;6{,}49 \mp 0{,}02 \\ c &= 10{,}62 \mp 0{,}02 \end{aligned}\right\} \beta = 106°50'.$$

Sur l'évolution thermique de l'heptahydrate : A la température ordinaire, sous vide, l'heptahydrate perd une molécule d'eau pour donner l'hexahydrate. A l'air, la déshydratation s'accompagne toujours d'une oxydation du vanadium.

Sous atmosphère inerte, quelle que soit la vitesse de chauffe, le départ d'eau de l'hexahydrate provoque une oxydation totale du V^{II} en V^{III}.

Sur les autres hydrates de la série : L'isomorphisme des sulfates à 7 et 6 molécules d'eau avec ceux de la série magnésienne, nous a conduits à tenter de préparer, dans d'autres conditions, les hydrates inférieurs.

L'hexahydrate, chauffé à 50°C sous vide dans une enceinte dont une partie est maintenue à la température ordinaire, évolue lentement vers un composé gris-bleu auquel l'analyse chimique confère la formule

$VSO_4 . 4 H_2O$. Son étude par diffraction des rayons X permet de lui attribuer une maille monoclinique :

$$\left.\begin{aligned} a &= 5,90 \mp 0,01 \text{ Å} \\ b &= 13,65 \mp 0,02 \\ c &= 7,90 \mp 0,02 \end{aligned}\right\} \beta = 90^\circ 40'.$$

La même technique a permis d'isoler et de caractériser le monohydrate $VSO_4 . H_2O$, à partir de $VSO_4 . 4 H_2O$ chauffé entre 80 et 150°C. Comme $FeSO_4 . H_2O$, il possède la symétrie monoclinique :

$$\left.\begin{aligned} a &= 6,90 \mp 0,02 \text{ Å} \\ b &= 7,65 \mp 0,02 \\ c &= 7,68 \mp 0,02 \end{aligned}\right\} \beta = 116^\circ 45'.$$

Sur le sel anhydre : Les expériences effectuées sur $VSO_4 . H_2O$ ne conduisent pas au sel anhydre : en effet, le composé brun formé à 200°C ne renferme que du vanadium III. D'après l'analyse chimique il s'agit de $VOHSO_4$, non encore signalé. Il cristallise dans le système orthorhombique :

$$\begin{aligned} a &= 7,26 \mp 0,01 \text{ Å}, \\ b &= 6,31 \mp 0,01 \\ c &= 7,16 \mp 0,01 \end{aligned}$$

Il faut noter que ce produit constitue le terme final de l'évolution thermique de l'hexahydrate sous atmosphère inerte.

En conclusion, cette étude a permis de caractériser, pour la première fois, tous les hydrates de VSO_4 : ils appartiennent à la série magnésienne. Par contre, la dégradation thermique du monohydrate s'accompagne d'une oxydation totale du vanadium II en vanadium III, avec formation de $VOHSO_4$.

(*) Séance du 20 mars 1972.

(1) MEYER et AULICH, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 194, 1930, p. 278.
(2) DEHNERT, *Thèse*, Iéna, 1952.
(3) HERZOG, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 294, 1958, p. 155.

Institut Universitaire
de Technologie,
80-Amiens, Somme
et
Laboratoire de Chimie appliquée
de l'U. E. R. Sciences,
33, rue Saint-Leu,
80-Amiens,
Somme.

CHIMIE MINÉRALE. — *Détermination de la structure du chlorure de ruthénium* (II) *hexammine. Longueur de la liaison ruthénium* (II)-*azote.* Note (*) de MM. **Jacques Tréhoux, Guy Nowogrocki** [1], **Daniel Thomas** [2] et **Gabriel Tridot**, présentée par M. Georges Champetier.

La structure du chlorure de ruthénium (II) hexammine a été déterminée par l'étude d'un monocristal sur diffractomètre. L'affinement par moindres carrés $\left(R_1 = \sum (|F_{obs}| - |F_{calc}|) / \sum |F_{obs}| = 3,8\ \%\right)$ fournit la longueur de la liaison ruthénium-azote dans $[Ru(NH_3)_6]Cl_2$: Ru—N = 2,137 Å ± 0,007.

L'analogie entre les chlorures d'hexammine de cobalt et du ruthénium a déjà été signalée [3]. La présente Note en apporte la confirmation, par la détermination de la structure du chlorure de ruthénium (II) hexammine.

Les mesures d'intensité ont été effectuées sur un diffractomètre manuel « Siemens », muni d'un dispositif d'étude de strates, utilisé dans la géométrie « à faisceau normal ».

Les coefficients d'absorption pour Cu K_α et Mo K_α sont respectivement de 175,1 et 19,8 cm^{-1}. Le cristal choisi est un octaèdre tronqué qui a été assimilé à un cylindre de 0,2 mm. Le rayonnement Mo K_α, filtré par le zirconium, a été retenu, bien que la forte proportion de radiation blanche qu'il contient provoque des traînées sur certaines réflexions; le facteur de transmission varie de 0,56 à 0,58, l'absorption a donc été négligée, d'autant que la mesure de réflexions équivalentes situées dans des strates différentes conduit à des résultats identiques.

L'intensité est mesurée, pour des angles $\theta < 33°$, par la technique $\theta/2\theta$, en faisant varier 2θ à la vitesse de 1 degré.mn^{-1}, d'une quantité fonction de la largeur de raie. Le fond continu est mesuré au début et à la fin de chaque défilement pendant 1 mn, le compteur couplé au cristal se déplaçant par pas de 0,005 degré.

Deux réflexions de référence sont mesurées périodiquement afin de vérifier la stabilité de l'électronique et du cristal. Les variations sont faibles et ne nécessitent pas de correction.

Tableau I

	x	y	z	B_{11}	B_{22}	B_{33}
Ru.........	0	0	0	1,95 ± 0,05	B_{11}	B_{11}
Cl.........	0,25	0,25	0,25	2,9 ± 0,1	B_{11}	B_{11}
N..........	0,2127 ± 0,0006	0	0	2,4 ± 0,3	4,1 ± 0,2	B_{22}

Après soustraction du fond continu, et correction de Lorentz-polarisation, les intensités de 143 réflexions réparties dans les strates $h\ 0\ l$, $h\ 1\ l$, $h\ 2\ l$, fournissent 64 facteurs de structure indépendants.

Les facteurs de diffusion atomique du chlore et de l'azote d'une part, du ruthénium (2^+) d'autre part, sont extraits respectivement des *Tables internationales* [4] et des travaux de Thomas et Umeda [5]. Des corrections de dispersion anomale sont appliquées aux facteurs de diffusion du ruthénium et du chlore; les valeurs de $\Delta f'$ et $\Delta f''$ sont celles de [4].

Les caractéristiques du réseau ont été décrites antérieurement par les auteurs [3] (G. S. : F $m\,3\,m$, F 432, F $\bar{4}3\,m$; Z = 4). Le paramètre de la maille a été déterminé de nouveau en utilisant 16 angles de diffraction mesurés au diffractomètre de poudre. L'affinement par moindres carrés de ces résultats, effectué par un programme réalisé au laboratoire, donne $a = 10{,}048 \pm 0{,}003$ Å. Le groupe d'espace postulé est F $m\,3\,m$ par analogie avec les composés du même type [6]. Les atomes sont placés dans les positions suivantes : 4 Ru en (0, 0, 0); 8 Cl en $\pm$ (1/4, 1/4, 1/4) et 24 N en (u, 0, 0).

Des travaux antérieurs montrent que les atomes d'hydrogène n'occupent pas de site cristallographique défini, ce qui implique une libre rotation du groupement NH_3 autour de la liaison Ru—N; leur contribution a été négligée en raison de sa faiblesse. Les facteurs d'agitation thermique sont, d'après la règle de Lévy [7], isotropes pour le ruthénium et le chlore, l'ellipsoïde représentant la vibration anisotrope de l'azote est de la forme générale

$$\beta_{11}\,h^2 + \beta_{22}\,k^2 + \beta_{33}\,l^2 + 2\,\beta_{12}\,hk + 2\,\beta_{13}\,hl + 2\,\beta_{23}\,kl,$$

avec

$$\beta_{22} = \beta_{33} \qquad \text{et} \qquad \beta_{12} = \beta_{13} = \beta_{23} = 0.$$

La structure a été résolue par moindres carrés en utilisant comme valeurs initiales des paramètres de position et de température, celles de Bottomley et Nyburg [8], auxquels s'ajoute un facteur de mise à l'échelle. L'affinement est réalisé au moyen d'une transposition en Algol du programme SFLS 5 de Prewitt [9] utilisée sur ordinateur « Bull » Gamma M 40 — 32 k. Le schéma de pondération employé est une modification de celui préconisé par Hughes [10]. L'affinement portant sur la fonction $\sum w\,(|\,F_{obs}\,| - |\,F_{calc}\,|)^2$ converge rapidement et reste égal à 0,06 après deux cycles. Cinq réflexions fortement entachées d'erreur en raison des traînées dues au rayonnement employé sont alors écartées. Trois cycles d'affinement sont alors nécessaires pour amener les corrections à des valeurs inférieures à leur déviation standard. Les coefficients R_1 et $R_2 = \left[\sum w\,(|\,F_{obs}\,| - |\,F_{calc}\,|)^2 \big/ \sum w\,F_{obs}^2\right]^{1/2}$ valent alors respectivement 3,8 et 2,5 %.

Les valeurs des paramètres affinés et leur déviation standard sont répertoriées dans le tableau I. Les distances et angles interatomiques calculés sont les suivants :

Ru—N...............................	2,137 ± 0,007 Å
N...Cl...............................	3,572 ± 0,002
N...N...............................	3,022 ± 0,009
Ru—N—Cl...............................	96,02 ± 0,07°

La longueur de la liaison Ru (II)—N de la présente étude est en bon accord avec celle déterminée par Styne et Ibers ([11]) au cours d'un travail sur [Ru $(NH_3)_6$] I_2 dont nous venons d'avoir connaissance, travail qui conduit ces auteurs à attribuer à cette liaison une longueur de 2,144 ± 0,004 Å.

TABLEAU II

Les réflexions marquées d'un astérisque ont été écartées de l'affinement

h k l	F_{obs}	F_{calc}	*h k l*	F_{obs}	F_{calc}
0 0 2........	12,40	9,51*	3 1 3........	11,10	10,75
0 0 4........	29,09	35,79*	3 1 5........	13,54	13,20
0 0 6........	7,25	8,60*	3 1 7........	7,10	7,04
0 0 8........	15,26	15,70	3 1 9........	7,50	7,56
0 0 10........	5,01	5,08	3 1 11........	4,28	4,46
0 0 12........	6,90	6,96	3 1 13........	3,29	3,49
0 0 14........	2,66	2,59	3 1 15........	2,62	2,48
2 0 2........	22,28	26,44	5 1 5........	13,59	13,55
2 0 4........	7,93	7,17*	5 1 7........	8,14	8,01
2 0 6........	16,99	17,70	5 1 9........	7,61	7,62
2 0 8........	3,60	3,43	5 1 11........	4,81	4,61
2 0 10........	10,25	10,31	5 1 13........	3,29	3,46
2 0 14........	4,88	4,88	5 1 15........	2,14	2,40
4 0 4........	23,65	25,35	7 1 7........	4,88	4,98
4 0 6........	6,13	6,42	7 1 9........	5,22	5,15
4 0 8........	12,84	13,00	7 1 13........	2,51	2,56
4 0 10........	4,10	4,18	9 1 9........	4,91	4,77
4 0 12........	6,17	6,00	9 1 11........	3,03	3,10
6 0 6........	13,55	13,40	2 2 2........	10,20	7,44*
6 0 8........	3,40	3,29	2 2 4........	17,79	18,93
6 0 10........	8,43	8,11	2 2 8........	10,61	10,42
8 0 8........	8,01	7,93	2 2 10........	2,16	2,41
8 0 12........	3,85	3,96	2 2 12........	5,05	5,22
10 0 10........	5,19	5,02	2 2 16........	2,27	2,34
1 1 1........	21,27	22,87	4 2 4........	5,33	5,46
1 1 3........	14,94	15,48	4 2 6........	13,95	14,27
1 1 5........	16,74	17,19	4 2 8........	2,68	2,77
1 1 7........	8,73	8,81	4 2 10........	8,59	8,77
1 1 9........	9,03	8,94	4 2 14........	4,09	4,23
1 1 11........	5,08	5,16	6 2 6........	2,57	2,27
1 1 13........	3,95	3,94	6 2 8........	8,52	8,62
1 1 15........	2,81	2,74	8 2 10........	5,60	5,60

(*) Séance du 20 mars 1972.

(1) Maître de Conférences à l'Université de Picardie, Amiens.

(2) Maître de Conférences au Centre Universitaire de Valenciennes.

(3) J. TREHOUX, D. THOMAS, G. NOWOGROCKI et G. TRIDOT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 1, 1971, p. 78.

(4) *International Tables for X-Ray Crystallography*, 1962, Kynoch Press, Birmingham, England.

(5) THOMAS et UMEDA, *J. Chem. Phys.*, 26, 1957, p. 293.

(6) R. W. G. WYCKOFF, *Crystal Structures*, 2, p. 783, 2e édit., Interscience Publishers, New York.

(7) H. A. LÉVY, *Acta Cryst.*, 9, 1956, p. 679.

(8) F. BOTTOMLEY et S. C. NYBURG, *Acta Cryst.*, 24, 1968, p. 1289.

(9) C. T. PREWITT, *Fortran Crystallographic Least Squares Program*, Report n° ORNL, TM 305, Oak Ridge, Tenn., 1962.

(10) HUGHES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63 *b*, 1941, p. 1737.

(11) H. C. STYNES et J. A. IBERS, *Inorg. Chem.*, 10, n° 10, 1971, p. 2304.

Laboratoire de Cristallochimie
de l'École Nationale Supérieure
de Chimie de Lille,
B. P. n° 40,
59-*Villeneuve-d'Ascq,*
Nord.

CHIMIE MINÉRALE. — *Le pentaamidogallate de sodium :* $Na_2Ga(NH_2)_5$; *préparation et caractérisation structurale.* Note (*) de MM. **Philippe Molinié**, **Raymond Brec** et **Jean Rouxel**, présentée par M. Georges Champetier.

Un nouveau type d'amidogallate de sodium de formule $Na_2\,Ga\,(NH_2)_5$ a été mis en évidence. L'étude sur monocristal a montré l'existence d'une légère déformation triclinique par rapport au pentaamidoaluminate de sodium. Les paramètres sont : $a = 15{,}29$ Å, $b = 6{,}75$ Å, $c = 19{,}48$ Å, $\alpha = 90°10'$, $\beta = 129°50'$, $\gamma = 90°10'$. Il y a huit groupements formulaires par maille. Les spectres infrarouges révèlent la présence de deux types de groupement NH_2 dans la structure.

Dans des publications antérieures [(1), (2)], nous signalions l'obtention d'amidogallates alcalins $MGa\,(NH_2)_4$. Ces dérivés résultent d'interactions de longues durées (plusieurs mois) entre le gallium métallique et des solutions de métaux alcalins dans l'ammoniac liquide, en tubes scellés et à température ordinaire.

L'étude systématique du comportement de solutions d'amidogallates, en présence de quantités croissantes d'amidure alcalin, nous a permis de caractériser, au voisinage du rapport Na/Ga = 2, un nouveau type de dérivé. L'évaporation des solutions permet d'isoler de petits cristaux translucides polyédriques auxquels l'analyse chimique permet effectivement d'attribuer la formule $Na_2Ga\,(NH_2)_5$. Les résultats expérimentaux, comparés aux pourcentages théoriques, sont les suivants :

	Na	Ga	N
% trouvés............	24 ± 0,5	36 ± 2	34 ± 2
% théoriques.........	23,50	35,7	35,7

Les cristaux sont de symétrie triclinique. Les paramètres, déterminés à partir des diagrammes de Weissenberg et de précession de Buerger, prennent après affinage sur spectres de poudre les valeurs

$$a = 15{,}29 \pm 0{,}05\ \text{Å},\quad b = 6{,}75 \pm 0{,}01\ \text{Å},\quad c = 19{,}48 \pm 0{,}05\ \text{Å},$$
$$\alpha = 90°10' \pm 10',\quad \beta = 129°50' \pm 20',\quad \gamma = 90°10' \pm 10'.$$

La densité implique la présence de huit motifs par maille ($d_{mes} = 1{,}70$, $d_{th} = 1{,}68$).

Ces paramètres montrent que la maille est pseudo-monoclinique. Par ailleurs, la valeur de $\cos \beta = 0{,}645$, très peu différente de celle de

TABLEAU I

d_{mes}	d_{calc}	h	k	l	I
7,49....	7,48₅	0	0	2	tf
5,88....	5,87₅	2	0	0	tf
5,54.....	5,55	$\bar{1}$	1	2	F
5,04....	5,02	1	0	2	TF
	5,01	0	1	2	
4,46....	4,49	$\bar{1}$	0	4	F
	4,43	2	1	0	
4,03....	4,03	1	1	2	M
3,748...	3,740	$\bar{1}$	1	4	M
3,644...	3,629	2	0	2	M
3,368...	3,375	0	2	0	F
	3,340	$\bar{2}$	1	5	
3,281...	3,273	0	1	4	F
	3,292	0	2	1	
3,207...	3,196	2	1	2	F
	3,189	$\bar{1}$	2	2	
3,089...	3,045	$\bar{1}$	1	5	F
	3,077	0	2	2	
	3,060	1	2	1	
2,923...	2,926	$\bar{3}$	1	6	M
	2,926	2	2	0	
	2,937	4	0	0	
2,839...	2,837	$\bar{1}$	0	6	M
	2,837	$\bar{2}$	1	6	
2,782...	2,777	1	1	4	M
	2,796	0	2	3	
	2,774	$\bar{2}$	2	4	
2,968...	2,698	$\bar{1}$	2	4	M
	2,714	2	2	1	
2,467...	2,471	2	2	2	F
2,431...	2,415	4	1	1	tf
	2,442	$\bar{2}$	1	7	
2,293...	2,282	4	0	2	tf
	2,293	$\bar{2}$	2	6	
2,174...	2,172	$\bar{1}$	2	6	tf
	2,174	1	0	6	
	2,162	4	1	2	
2,093...	2,101	2	3	0	tf
2,046...	2,051	0	3	3	tf
	2,039	0	1	7	
	2,053	1	3	2	
2,003...	2,017	3	1	4	tf
	2,012	$\bar{1}$	3	4	
1,893...	1,891	4	2	2	tf
1,870...	1,871	0	0	8	tf
	1,870	$\bar{2}$	2	8	
1,850...	1,849	$\bar{3}$	3	6	tf
	1,845	5	1	2	
	1,847	$\bar{3}$	0	10	
1,803...	1,803	0	1	8	tf
	1,810	1	3	4	

$c/2a = 0,637$, permet le passage de la maille pseudo-monoclinique à une maille pseudo-orthorhombique, face C centrée, de paramètres :

$$a = 23,50 \pm 0,05 \text{ Å}, \quad b = 19,48 \pm 0,05 \text{ Å}, \quad c = 6,75 \pm 0,01 \text{ Å}.$$

Le passage de la maille triclinique à la maille orthorhombique est donné par l'équation matricielle :

$$\begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix}_{\text{orthorhombique}} = \begin{Vmatrix} 2 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{Vmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix}_{\text{triclinique}}$$

Les valeurs des paramètres de la maille orthorhombique sont très proches de celles obtenues pour $Na_2Al(NH_2)_5$ de symétrie orthorhombique [3] ($a = 23,56$ Å, $b = 19,49$ Å, $c = 6,78$ Å). La maille de $Na_2Ga(NH_2)_5$ apparaît comme une distorsion triclinique de celle du

pentaamidoaluminate. Dans les deux cas, il y a d'ailleurs 16 groupements formulaires par maille.

Le tableau I rend compte du spectre de poudre de $Na_2Ga(NH_2)_5$. Puisque $\alpha \neq \gamma \neq 90^o$, l'indexation est donnée en système monoclinique.

En prémices à une étude structurale complète, telle qu'elle a déjà été menée sur $NaAl(NH_2)_4$, $KAL(NH_2)_4\ \alpha$, $CsAl(NH_2)_4$ [([4]), ([5])], nous avons réalisé les spectres infrarouges de $Na_2Ga(NH_2)_5$, entre 4 000 et 1000 cm^{-1}. Ces spectres permettent en effet d'envisager quelques hypothèses d'ordre structural et confirment d'autre part la formulation $Na_2Ga(NH_2)_5$. Aucune bande correspondant aux groupements NH_3 ou NH^{2-} ne se manifeste : une formule du type $Ga(NH_2)(NHNa)_2$, 2 NH_3, bien que théoriquement possible, est à rejeter. Le résultat essentiel de l'étude infrarouge est la reconnaissance de deux types de groupements NH_2^-. Le tableau II rend compte de l'attribution des bandes :

Tableau II

3 360 cm^{-1} 3 340 cm^{-1}	ν_a (*a*)	3 260 cm^{-1} :	ν_a (*b*)	1 580 cm^{-1} :	δ (*a*)
3 290 cm^{-1} 3 280 cm^{-1}	ν_s (*a*)	3 210 cm^{-1} :	ν_s (*b*)	1 545 cm^{-1} :	δ (*b*)

Les bandes à 3 360 et 3 340 cm^{-1} d'une part, 3 290 et 3 280 cm^{-1} d'autre part, correspondent respectivement aux vibrations antisymétriques et symétriques de valence d'un groupement NH_2, noté (*a*), chacune ayant subi un éclatement par effet de cristal. L'écart moyen $\nu_a - \nu_s = 65\ cm^{-1}$ a la valeur habituellement observée ([3]). Les bandes à 3 260 et 3 210 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations ν_a et ν_s d'un groupement NH_2, noté (*b*). Les vibrations de déformation correspondantes apparaissent à 1580 et 1545 cm^{-1}.

L'existence de deux types de groupements NH_2^- implique la présence dans la structure de chaînes d'octaèdres [$Ga(NH_2)_6$] : sommets « libres » et sommets partagés s'identifient aux deux types de groupements.

Dans $Na_2Al(NH_2)_5$, l'aluminium pratique également la coordinence 6. Cependant pour l'aluminium, la coordinence 4 [présente dans $MAl(NH_2)_4$] est la plus stable. Au contraire pour le gallium, l'environnement octaédrique semble plus stable. Ceci paraît logique du fait des différences de taille et se trouve corroboré par l'observation suivante : dans des tubes réactionnels devant conduire à des tétraamidogallates, une évaporation rapide des solutions limpides obtenues au bout de quelques jours, mène à des cristaux de $Na_2Ga(NH_2)_5$. Ce n'est qu'après de longues périodes (plusieurs semaines au moins) que les solutions mènent à $NaGa(NH_2)_4$,

espèce attendue en fonction des conditions opératoires. $NaGa(NH_2)_4$ semble résulter d'une lente ammonolyse de $Na_2Ga(NH_2)_5$, alors qu'au contraire, dans le cas de l'aluminium, $Na_2Al(NH_2)_5$ résulte d'un déplacement inverse d'équilibre à partir de $NaAl(NH_2)_4$ dont la formation intervient d'abord.

(*) Séance du 27 mars 1972.

(1) R. Guarino et J. Rouxel, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1488.
(2) R. Guarino et J. Rouxel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2284-2287.
(3) R. Brec et J. Rouxel, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 491.
(4) R. Brec, P. Palvadeau et P. Herpin, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 266.
(5) P. Palvadeau, R. Brec, J. Rouxel et P. Herpin, *Acta Cryst.* (à paraître).

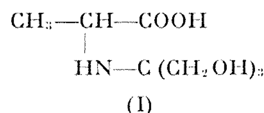
Laboratoire de Chimie minérale A,
U. E. R. Chimie,
B. P. n° 1044,
44-*Nantes, Loire-Atlantique.*

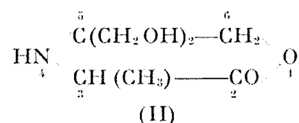
CHIMIE ORGANIQUE. — *Description et propriétés d'un aminoacide trihydroxylé : N-[tris (hydroxyméthyl) méthyl] alanine.* Note (*) de

Mlle **Jacqueline Galsomias**, MM. **Claude Frezou** et **Pierre Vieles** [1], présentée par M. Georges Champetier.

La méthyl-3 dihydroxyméthyl-5.5 morpholone 2 et l'acide correspondant : la N-[tris (hydroxyméthyl) méthyl] alanine sont décrits. Diverses données concernant les spectrographies infrarouge et RMN, ainsi que les $(pka)_1$ et $(pka)_2$ sont indiquées.

La N-[tris (hydroxyméthyl) méthyl] alanine ou α-méthyl-tricine (I) a été obtenue par hydrolyse du produit isolé dans la réaction dans le dioxanne du [tris (hydroxyméthyl)] aminométhane (tris) avec l'α-bromo-propionate d'éthyle. Nous proposons pour ce produit, la formule (II) correspondant à la méthyl-3 dihydroxyméthyl-5.5 morpholone 2 d'après la cryométrie et l'interprétation des spectres infrarouge et RMN [(2) à (7)] plutôt qu'une forme dicétopipérazinique également plausible.





Cette Note s'insère dans un travail d'ensemble en cours de publication sur les aminoacides N-hydroxyéthyl substitués.

Produit II : F 132°.

Cryométrie : $C_7H_{13}NO_4$: dans le camphre, M = 189; dans l'eau, M = 176; calculé, M = 175.

Analyse : $C_7H_{13}NO_4$, calculé %, C 48,00; H 7,43; N 8,00; trouvé %, C 47,99; H 7,49; N 8,15.

Infrarouge : Étude d'absorption de la vibration de valence C=O : 1720 cm^{-1} (à l'état solide dans KBr). Cette valeur est conforme à celles données dans (2), (3) et (5) pour les morpholones 2, alors que pour les dicétopipérazines elle correspond à 1960 cm^{-1} (4).

RMN : En parties par million, solvants DMSO et CF_3—COOH (référence TMS, température ambiante : 20°).

	CH—CO Quadruplet J = 7 Hz	CH_3—CH Doublet J = 7 Hz	N—H Échange	CH_2—O—CO Singulet	$(CH_2OH)_2$ Massif	$(CH_2OH)_2$ Massif
DMSO........	3,68	1,15	2,15	4,20	3,30	4,65
CF_3—COOH...	4,55	1,85	Non visible (6)	Attribution délicate		Non visible

PRODUIT I :

Analyse : $C_7H_{15}NO_5$, calculé %, C 43,52; H 7,77; N 7,25; trouvé %, C 43,45; H 7,95; N 7,32.

Infrarouge : Par hydrolyse du produit II, la bande de vibration de valence C=O, $\nu = 1720\ cm^{-1}$ se déplace à $\nu = 1660\ cm^{-1}$ dans l'aminoacide (spectre dans KBr).

RMN : δ en parties par million, solvants CF_3-COOH et DMSO (référence TMS, température ambiante).

Dans l'acide trifluoracétique, on retrouve le spectre de RMN décrit pour (II), la lactonisation de l'aminoacide (I) étant alors favorisée. DMSO : CH_3 doublet $\delta = 1,40.10^{-6}$.

Les sept hydrogènes portés par les autres carbones de la molécule apparaissent à $\delta = 3,55.10^{-6}$.

Les protons OH et NH s'échangent autour de 6.10^{-6}.

Détermination des *pka* (par potentiométrie) :

$$pka_1 = 2,52, \qquad pka_2 = 8,06.$$

(Mesures effectuées à 25°C, sous atmosphère d'azote, dans $NaClO_4$ 0,1 M.)

(*) Séance du 20 mars 1972.

(1) Collaboration technique de Mme Aimée Martin.

(2) K. JANKOWSKI et C. BERSE, *Can. J. Chem.*, 46, 1968, p. 1939.

(3) K. JANKOWSKI et C. BERSE, *Bull. Acad. Pol. Sci.*, Ser. Sci. chim., 18, n° 3, 1970, p. 183.

(4) K. JANKOWSKI et L. VERFALVY, *Bull. Acad. Pol. Sci.*, Ser. Sci. chim., 19, nos 11 et 12, 1971, p. 651.

(5) P. VIELES et J. GALSOMIAS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 4361.

(6) B. I. IONIN et B. A. ERSHOV, *N. M. R. spectroscopy in organic chemistry*, Plenum Press, New York, 1970, p. 300.

(7) J. GALSOMIAS, R. GAILLARD et P. VIELES, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 3726.

Université
des Sciences et Techniques
du Languedoc,
Laboratoire de Chimie générale
place Eugène-Bataillon,
34-Montpellier,
Hérault.

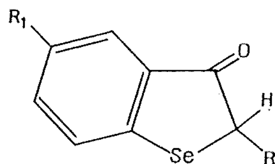
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses des benzo-(b) sélénophènes substitués à partir des dihydro-2.3 oxo-3 benzo-(b) sélénophènes et étude de la réaction de substitution électrophile de quelques polyméthyl-benzo-(b) sélénophènes ainsi obtenus.* Note (*) de MM. **Paul Cagniant** et **Gilbert Kirsch**, présentée par M. Georges Champetier.

A partir des dihydro-2.3 oxo-3 benzo-(*b*) sélénophènes appropriés les auteurs ont effectué la synthèse des chloro-3, diméthyl-2.5, diméthyl-3.5 et triméthyl-2.3.5 benzo-(*b*) sélénophènes; ils ont étudié la réaction d'acylation de Friedel-Crafts des méthyl-5, diméthyl-2.5; -3.5 et triméthyl-2.3.5 benzo-(*b*) sélénophènes.

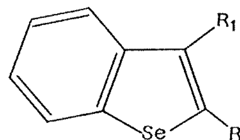
Nous avons indiqué [1] qu'à partir de l'acide *o*-carboxy-phénylsélénoacétique on accédait facilement au dihydro-2.3 oxo-3 benzo-(*b*) sélénophène; d'autre part la difficulté d'accéder aux dérivés halogénés en 3 du benzo-(*b*) sélénophène non substitués en 2 a été récemment établie [2].

A partir de (I) et au moyen de la réaction de formylation de Vilsmeier-Hack, dans les conditions décrites par Ricci et coll. [3] nous avons obtenu le chloro-3 formyl-2 benzo-(*b*) sélénophène (II) avec un bon rendement. L'oxydation de ce chloroaldéhyde (Ag_2O) conduit au carboxy-2 chloro-3 benzo-(*b*) sélénophène (III) facilement décarboxylé (quinoléine + cuivre; Rdt 88 %) en chloro-3 benzo-(*b*) sélénophène (IV).

Par cyclisation des acides carboxy-2 méthyl-4-phénylsélénoacétique et (carboxy-2 méthyl-4-phényl)séléno-2 propionique [4] par la technique générale à l'anhydride acétique-acétate de sodium, nous obtenons les acétates d'énols attendus (VII) et (VIII), facilement hydrolysés (alcool, HCl) en les dihydro-2.3 méthyl-5 oxo-3 (V) et dihydro-2.3 diméthyl-2.5 oxo-3 benzo-(*b*) sélénophènes (VI) correspondants.



(I) R = R_1 = H
(V) R = H, R_1 = CH_3
(VI) R = R_1 = CH_3



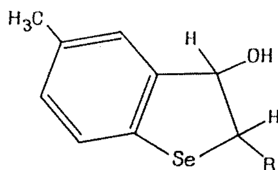
(II) R = CHO, R_1 = Cl
(III) R = COOH, R_1 = Cl
(IV) R = H, R_1 = Cl

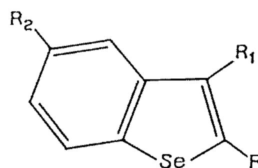
La réduction au moyen de $NaBH_4$ de la cétone (V) nous conduit avec un rendement quantitatif au dihydro-2.3 hydroxy-3 méthyl-5 benzo-(*b*) sélénophène (IX) facilement déshydraté (HCl dilué à l'ébullition) en méthyl-5 benzo-(*b*) sélénophène (XI) déjà préparé par une autre méthode [5].

La condensation de la même cétone avec l'iodure de méthylmagnésium nous conduit avec quelques difficultés au diméthyl-3.5 benzo-(*b*) sélénophène (XII).

La réduction, au moyen de $NaBH_4$, de la cétone (VI) nous donne quantitativement le dihydro-2.3 diméthyl-2.5 hydroxy-3 benzo-(*b*) sélénophène (X), déshydraté comme (IX) en diméthyl-2.5 benzo-(*b*) sélénophène (XIII). La condensation de (VI) avec l'iodure de méthylmagnésium nous conduit (Rdt 70 %) au triméthyl-2.3.5 benzo-(*b*) sélénophène (XIV).

La réaction d'acétylation de Friedel-Crafts des hydrocarbures benzo-(*b*)-sélénophéniques (XI), (XII), (XIII) et (XIV) ($AlCl_3$ et CS_2) nous donne respectivement l'acétyl-2 méthyl-5 benzo-(*b*) sélénophène (XV) réduit au moyen de la technique de Minlon en éthyl-2 méthyl-5 benzo-(*b*) sélénophène (XVI); l'acétyl-2 diméthyl-3.5 benzo-(*b*) sélénophène (XVII); l'acétyl-3 diméthyl-2.5 benzo-(*b*) sélénophène (XVIII), réduit en diméthyl-2.5 éthyl-3 benzo-(*b*) sélénophène (XIX); et l'acétyl (*x*) triméthyl-2.3.5 benzo-(*b*) sélénophène probablement mélange d'acétyl-4 et 6 triméthyl-2.3.5 benzo-(*b*) sélénophène dont nous n'avons encore pu séparer les constituants purs (XX).





(IX) R = H
(X) R = CH_3

(VII) R = H, R_1 = $OCOCH_3$, R_2 = CH_3
(VIII) R = R_2 = CH_3, R_1 = $OCOCH_3$

Les structures des différents composés obtenus ont été établies par spectroscopie ultraviolette, infrarouge et de RMN, et confirment les résultats indiqués.

La réaction d'acylation de Friedel-Crafts du benzo-(*b*) sélénophène se faisant presque exclusivement en position 2 et les dérivés 2 alcoylés se substituant en 3 il semble que le benzo-(*b*) sélénophène se comporte vis-à-vis de la réaction de substitution électrophile plutôt comme le benzo-(*b*) furanne (position 2 prédominante) que comme le benzo-(*b*) thiophène (mélange de 3 et 2 avec prédominance du 3).

Description des composés nouveaux obtenus :

(II) C_9H_5ClOSe, paillettes incolores (alcool), F 83°.

(III) $C_9H_5ClO_2Se$, paillettes incolores (benzène), F 260°; amide $C_9H_6ClOSeN$, paillettes incolores (benzène), F 217°.

(IV) C_8H_5ClSe, $É_{15}$ 135°, huile d'odeur forte, jaune pâle, d_4^{20} 1,557; n_D^{20} 1,665; picrate $C_{14}H_8ClSeN_3$, paillettes jaune d'or (alcool absolu), F 120°; complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone $C_{21}H_{10}ClO_7N_3Se$, paillettes jaune foncé (alcool absolu), F 150°.

(V) C_9H_8OSe, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 90°.

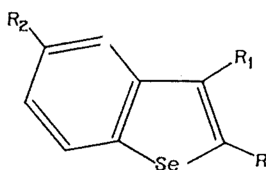
(VI) $C_{10}H_{10}OSe$, $É_1$ 136-137°, huile jaune, d_4^{20} 1,455, n_D^{20} 1,634.

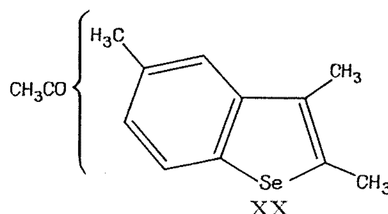
(VII) $C_{11}H_{10}O_2Se$, $É_{0,8}$ 147-148°, paillettes brillantes incolores (alcool méthylique), F 52°.

(VIII) $C_{12}H_{12}O_2Se$, $É_{0,7}$ 150°, paillettes incolores (alcool aqueux), F 54°.

(IX) C_9H_9OSe, paillettes incolores (alcool), F 72°.

(X) $C_{16}H_{11}OSe$, paillettes incolores (alcool aqueux), F 69°.





(XI) R = R₁ = H, R₂ = CH₃

(XI) $R = R_1 = H$, $R_2 = CH_3$
(XII) $R = H$, $R_1 = R_2 = CH_3$
(XIII) $R = R_2 = CH_3$, $R_1 = H$
(XIV) $R = R_1 = R_2 = CH_3$
(XV) $R = COCH_3$, $R_1 = H$, $R_2 = CH_3$
(XVI) $R = C_2H_5$, $R_1 = H$, $R_2 = CH_3$
(XVII) $R = COCH_3$, $R_1 = R_2 = CH_3$
(XVIII) $R = R_2 = CH_3$, $R_1 = COCH_3$
(XIX) $R = R_2 = CH_3$, $R_1 = C_2H_5$

(XI) C_9H_8Se, paillettes incolores (alcool méthylique), F 45° [F 45°,5 ([5])].

(XII) $C_{10}H_{10}Se$, $É_{13}$ 140°, huile incolore réfringente d'odeur pétrolée forte, n_D^{20} 1,638, d_4^{20} 1,387; picrate $C_{16}H_{13}O_7SeN_3$, paillettes orangées (alcool absolu), F 126°; complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone $C_{23}H_{15}O_7SeN_3$, paillettes rouge sang (alcool absolu), F 140°.

(XIII) $C_{10}H_{10}Se$, $É_{14}$ 139°, paillettes incolores (alcool méthylique), F 67°; picrate $C_{16}H_{13}O_7SeN_3$, aiguilles jaune d'or (alcool absolu), F 135°; complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone $C_{23}H_{15}O_7SeN_3$, paillettes rouge orangé (alcool absolu), F 137°.

(XIV) $C_{11}H_{12}Se$, $É_{13}$ 155°, paillettes incolores (alcool méthylique), F 59°; picrate $C_{17}H_{15}O_7SeN_3$, fines aiguilles orangées (alcool absolu), F 136°; complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone $C_{24}H_{17}O_7SeN_3$, paillettes rouge brique (alcool absolu), F 160°.

(XV) $C_{11}H_{10}OSe$, $\acute{E}_{15}$ 204°, paillettes incolores (alcool), F 114°; oxime $C_{11}H_{11}OSeN$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 237°; dinitro-2.4 phénylhydrazone $C_{17}H_{14}O_4SeN_4$, paillettes rouge foncé (alcool-benzène), F_{inst} 260°.

(XVI) $C_{11}H_{12}Se$, $\acute{E}_{13}$ 140°, huile jaune pâle réfringente, d_4^{20} 1,314, n_D^{20} 1,618; picrate $C_{17}H_{15}O_7SeN_3$, paillettes jaune d'or stables (alcool absolu), F 93°; complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone $C_{24}H_{17}O_7SeN_3$, paillettes jaune d'or (alcool absolu), F 109°.

(XVII) $C_{12}H_{12}OSe$, $\acute{E}_{15}$ 210°, paillettes incolores (alcool méthylique), F 98°; dinitro-2.4 phénylhydrazone $C_{18}H_{16}O_4SeN_4$, paillettes rouge sang (alcool-benzène), F_{inst} 262°.

(XVIII) $C_{12}H_{12}OSe$, $\acute{E}_{14}$ 211°, paillettes incolores (alcool méthylique), F 68°; dinitro-2.4 phénylhydrazone $C_{18}H_{16}O_4SeN_4$, paillettes rouge sang (alcool-benzène), F 185°.

(XIX) $C_{12}H_{14}Se$, $\acute{E}_{13}$ 158°, huile réfringente, d_4^{20} 1,272, n_D^{20} 1,619; picrate $C_{18}H_{17}O_7SeN_3$, paillettes jaune foncé (alcool absolu), F 107°; complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone $C_{25}H_{19}O_7SeN_3$, paillettes rouge brique (alcool absolu), peu stable, F 137°.

(XX) $C_{13}H_{15}OSe$, $\acute{E}_{0,8}$ 174°,5, huile jaune pâle, ne cristallisant que partiellement (mélange d'isomères).

(*) Séance du 20 mars 1972.

(1) P. Cagniant et G. Kirsch, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 711.

(2) F. Mantovani, L. Christiaens et P. Faller, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972 (sous presse).

(3) A. Ricci, D. Balucani, C. Rossi et A. Croissy, *Boll. Scient. Fac. Chim. Ind. Bologna*, 27, 1969, p. 279.

(4) G. Kirsch, *Thèse Doctorat 3e cycle* (à paraître); G. Kirsch et P. Cagniant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972 (à paraître).

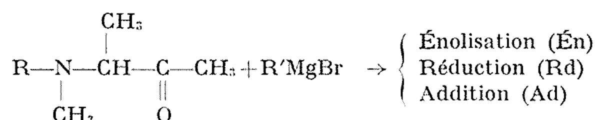
(5) G. Kirsch et P. Cagniant, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 902.

Université de Metz,
Faculté des Sciences,
Laboratoire de Chimie organique,
île du Saulcy,
57-Metz, Moselle.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Orientation hautement stéréosélective des synthèses d'α-aminoalcools* R* R* *à partir d'α-aminocétones.* Note (*) de MM. **Antoine Gaset** et **Armand Lattes**, présentée par M. Georges Champetier.

Par variation de plusieurs paramètres (solvant, addition de $MgBr_2$, sens d'addition, etc.) nous avons pu déterminer les conditions d'obtention hautement stéréosélective d'α-aminoalcools.

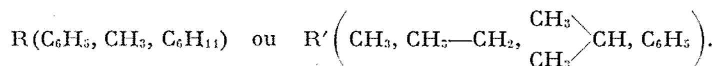
Lors de l'étude des inductions asymétriques dans des α-aminocétones, possédant un carbone asymétrique en α de l'azote, nous avons indiqué [1] que trois réactions concurrentes peuvent se produire sous l'action des organomagnésiens :



Quand on veut préparer des α-aminoalcools d'addition par cette voie, plusieurs problèmes se posent qui limitent son utilisation.

Ainsi :

1° L'énolisation, parfois forte, ne s'annule jamais totalement quels que soient le solvant et la nature de



2° La réduction, nulle pour $R = CH_3$ et C_6H_{11}, conduit seulement au composé thréo (R* R*) pour $R = C_6H_5$. Le rendement de cette réaction est toujours très faible, sauf pour $R' = \frac{CH_3}{CH_3}>CH$ dans le benzène.

3° La nature des produits de l'addition est influencée à la fois par le solvant [1] et par la nature de R. Toutefois quel que soit le solvant un mélange de diastéréoisomères R* R* et R* S* est obtenu pour $R = C_6H_5$, tandis que pour $R = CH_3$ et C_6H_{11}, seul le composé R* R* est obtenu. [La détermination des configurations relatives de ces α-aminoalcools a été indiquée dans une Note précédente [2].]

Dans le but de diminuer le taux d'énolisation et d'augmenter la *sélectivité* de la réaction d'addition pour $R = C_6H_5$ nous avons étudié de façon systématique, pour $R' = CH_3CH_2$, l'influence de différents paramètres pouvant modifier le rapport R* R*/R* S*, ce qui nous a amenés à mettre au point une méthode d'obtention stéréosélective des α-aminoalcools R* R*.

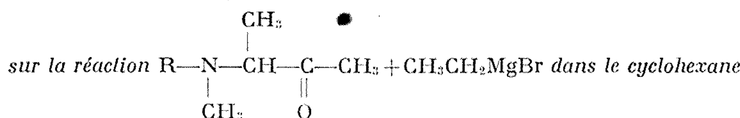
Influence du solvant. — Parmi les différents solvants utilisés Et_2O, THF, C_6H_{12}, C_6H_6, Et_3N), le cyclohexane, ajouté au magnésien

après évaporation de l'éther ayant servi à la préparation de ce dernier, est le seul qui permette de supprimer la réaction d'énolisation quelle que soit la basicité de l'α-aminocétone (tableau I).

De plus, dans ce même milieu la réaction d'addition est de haute stéréosélectivité pour les α-aminocétones basiques et conduit aux diastéréoisomères R* R*. Ce dernier point n'est pas observé pour les α-aminocétones peu basiques R = C_6H_5.

TABLEAU I

Influence du substituant de l'azote



R	Én (%)	Rd (%) T (R* R*)	Rd (%) E (R* S*)	Add (%) R* R*	Add (%) R* S*
C_6H_5	ε	8	ε	45	46
CH_3	ε	0	0	99	ε
C_6H_{11}	ε	0	0	99	ε

Én : énolisation; Rd : réduction; Ad : addition; T (R* R*) : aminoalcool thréo; E (R* S*) : aminoalcool érythro.

INFLUENCE DE L'ADDITION DE $MgBr_2$. — Cette influence a été étudiée dans les différents solvants signalés au paragraphe précédent. Le bromure de magnésium préparé *in situ* ([3]) est ajouté au milieu réactionnel de deux façons différentes :

— Le bromure d'éthylmagnésium et $MgBr_2$ sont mis en présence avant de faire réagir l'aminocétone. Nous appellerons cette réaction « addition directe », soit $MgBr_2$ A. D.

— Ce sel est ajouté à l'α-aminocétone avant de faire réagir le magnésien. Nous appellerons cette réaction « addition inverse », soit $MgBr_2$ A. I.

TABLEAU II

Influence de $MgBr_2$ *et du sens de l'addition*
sur le rapport R* R*/R* S* *pour l'aminocétone* R = C_6H_5.

Solvant	A. D. $\frac{EtMgBr}{MgBr_2}=\frac{1}{3}$ Én (%)	Rd (%) (*a*)	Rd (%) (*b*)	Ad (%) (*c*)	Ad (%) (*d*)	A. D. $\frac{EtMgBr}{MgBr_2}=\frac{1}{1,5}$ Én (%)	Rd (%) (*a*)	Rd (%) (*b*)	Ad (%) (*c*)	Ad (%) (*d*)	A. I. $\frac{EtMgBr}{MgBr_2}=\frac{1}{1,5}$ Én (%)	Rd (%) (*a*)	Rd (%) (*b*)	Ad (%) (*c*)	Ad (%) (*d*)
THF...	73	ε	0	15	11	75	ε	0	13	11	74	2	0	15	9
C_6H_6...	2	11	0	76	11	3	11	0	68	18	5	6	0	88	ε

(*a*) T (R* R*); (*b*) E (R* S*); (*c*) R* R*; (*d*) R* S*.

Cette étude, réalisée seulement dans le cas de R = C_6H_5 (tableau II) afin d'obtenir une sélectivité plus marquée, peut être comparée aux précédents résultats ([1]) et résumée ainsi :

Lors de « l'addition directe » des réactifs, la présence de $MgBr_2$:

— Favorise le diastéréoisomère R* R* quelle que soit la nature du solvant, de façon peu importante cependant dans le THF.

— Défavorise la réaction d'énolisation dans le benzène, tandis que des résultats inverses sont observés dans le THF et la triéthylamine (énolisation à 96 %).

— Augmente légèrement le rendement de la réduction dans le benzène. La réaction est hautement stéréosélective dans ce solvant (on ne décèle qu'un diastéréoisomère par C. P. V. et RMN) mais n'a pas lieu dans le THF et la triéthylamine.

Lors de « l'addition inverse » des réactifs il faut surtout remarquer que :

— *La réaction d'addition est hautement stéréosélective dans le benzène et conduit au composé* R* R*.

Ce diastéréoisomère est d'ailleurs prépondérant dans le THF.

— La réaction d'énolisation, faible dans le benzène, est au contraire favorisée par le THF.

— La réaction de réduction se comporte de la même façon que dans l' « addition directe » bien qu'étant de plus faible importance.

Signalons que l'utilisation du diéthylmagnésium ([4]) favorise toujours l'aminoalcool R* S*. Ce phénomène est d'autant plus marqué que le solvant est plus basique.

Les résultats que nous présentons ici permettent donc de préparer, de façon hautement stéréosélective, les diastéréoisomères R* R* d'α-aminoalcools à partir d'α-aminocétones :

— basiques, par addition du magnésien dans le benzène ou le cyclohexane (ce qui diminue ou supprime l'énolisation);

— peu basiques, par addition inverse du magnésien sur le mélange d'α-aminocétone et de $MgBr_2$ en solution benzénique.

(*) Séance du 27 mars 1972.

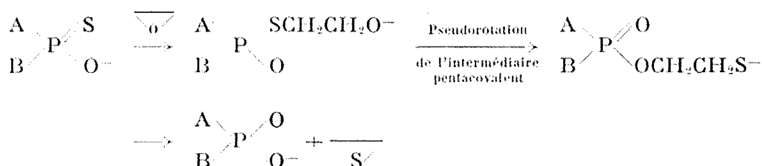
([1]) A. Gaset, M. T. Maurette et A. Lattes, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 72.
([2]) M. T. Maurette, A. Gaset et A. Lattes, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 2002.
([3]) E. C. Ashby et R. C. Arnott, *J. Organometal. Chem.*, 14, 1968, p. 1-11.
([4]) A. Gaset et A. Lattes, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).

Laboratoire
des Composés azotés polyfonctionnels,
E. R. A. n° 264,
Université Paul Sabatier
et
Institut du Génie chimique,
I. N. P.,
Bât. II, R 1-RB2,
118, *route de Narbonne,*
31-*Toulouse, Haute-Garonne.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivité des diaryl et dialkylchlorophosphates vis-à-vis du mercaptoéthanol.* Note (*) de MM. **Michel Dreux**, **Jacques Chenault** et **Philippe Savignac**, présentée par M. Henri Normant.

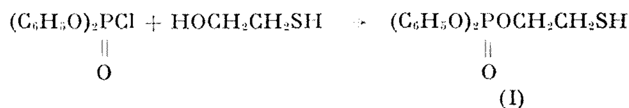
Le mercaptoéthanol réagit avec les diarylchlorophosphates en conduisant aux acides correspondants; il réagit avec les dialkylchlorophosphates pour donner les pyrophosphates.

Les dérivés S-phosphorylés du mercaptoéthanol possédant une stéréochimie favorable se réarrangent en dérivés O-phosphorylés qui éliminent alors du sulfure d'éthylène en conduisant aux acides correspondants. Cette réaction doit, ainsi que le postulent les auteurs, faire intervenir un intermédiaire pentacovalent [1] :



Nous présentons ici les résultats obtenus en opposant le mercaptoéthanol à des diaryl et dialkylchlorophosphates.

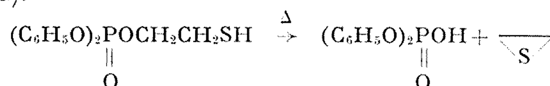
a. Cas des diarylchlorophosphates. — Le mercaptoéthanol est ajouté au chlorophosphate à température ambiante dans le benzène anhydre ou le THF en présence de triéthylamine. La substitution est rapide. On obtient avec un bon rendement un composé instable (I), dont le spectre de r. m. p. ($CDCl_3$) présente un triplet δ (SH) $\sim 1.10^{-6}$, deux massifs à δ (SCH_2) $2,8.10^{-6}$ et δ (OCH_2) $4,3.10^{-6}$ et le massif aromatique; le spectre de ^{31}P montre un pic unique à $+ 13,8.10^{-6}$. Ces données spectrales suggèrent pour (I) une structure de triester, O-alcoylé. Ce résultat est en accord avec une attaque directe de la fonction —OH sur le phosphore, réaction qui s'accommode également du concept acide dur $\left[>P(O)- \right]$ base dure (—OH) [2] :



$$(C_6H_5O)_2P(=O)Cl + HOCH_2CH_2SH \rightarrow (C_6H_5O)_2P(=O)OCH_2CH_2SH \quad (I)$$

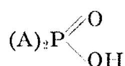
Lors du chauffage de (I), dans le benzène, par exemple, il se dégage du sulfure d'éthylène. Le solvant chassé, on obtient un résidu visqueux qui, après avoir été repris au chloroforme à seule fin d'éliminer les sous-produits

de polymérisation, livre 90 % d'acide O, O-diphénylphosphorique anhydre (hexane, F 70°C).



Le spectre de r. m. p. ($CDCl_3$) présente deux signaux, le massif aromatique et l'hydroxyle. En opérant dans les mêmes conditions, nous avons reproduit nos essais avec les diarylchlorophosphates porteurs de substituants sur le noyau aromatique (CH_3, CH_3-O, Cl). Expérimentalement, on observe que le passage à l'acide est influencé par la nature des substituants; ainsi la réaction est rapide pour 6. Avec le diphénylchlorophosphinate, si la première réaction de substitution est rapide, par contre la transformation en acide est lente; elle nécessite un chauffage prolongé dans le toluène.

En tenant compte de ces résultats, on peut envisager pour ces réactions un mécanisme d'attaque directe du soufre sur le carbone en β.

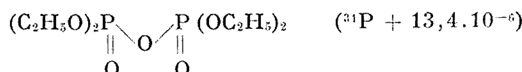


N°	A	F (°C)	^{31}P (10^{-6}) (H_3PO_4 ext.)
1.	C_6H_5O	70	+12
2.	*o*-$CH_3C_6H_4O$	Huile	+10,2 (*)
3.	*m*-$CH_3C_6H_4O$	»	+11 (*)
4.	*p*-$CH_3C_6H_4O$	75-76	+12,2
5.	*o*-$CH_3OC_6H_4O$	–	+11
6.	*o*-Cl-C_6H_4O	97-98	+12,6
7.	C_6H_5	191	—27,2

(*) Sels de cyclohexylamine.

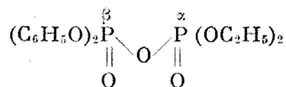
b. Cas des O, O-dialkylchlorophosphates. — Nous avons étudié le comportement d'un modèle unique, le O, O-diéthylchlorophosphate. La même réaction prend une voie différente. La substitution se développe très lentement, elle est incomplète après 24 h à température ambiante. L'examen en r. m. p. est rendu délicat par la présence du mercaptoéthanol difficilement éliminable; en r. m. n. du phosphore, nous observons trois signaux d'inégale intensité. Le premier correspond à $(C_2H_5O)_2$ P (O) Cl ($-3,5.10^{-6}$), le second majoritaire correspond à une structure pyrophosphate ($+13,4.10^{-6}$), le troisième très faible représente des polymères comportant le motif OP $(OC_2H_5)_2$ (O—) ($+28.10^{-6}$) ([3]).

Cette réaction reprise dans le THF au reflux à partir de 1 équiv de chlorure d'acide et de 0,5 équiv de mercaptoéthanol, conduit uniquement au pyrophosphate.



Ce résultat implique une première réaction lente du mercaptoéthanol sur le chlorure d'acide suivie d'une deuxième réaction rapide de l'intermédiaire chargé sur un nouvel équivalent de chlorure.

La différence de réactivité des aryl et alkylchlorophosphates vis-à-vis du mercaptoéthanol a été mise à profit dans la préparation de pyrophosphates mixtes. Le mercaptoéthanol est additionné à 1 équiv de diarylchlorophosphate à température ambiante; puis la réaction achevée, on ajoute le dialkylchlorophosphate et porte au reflux. En r. m. n. du ^{31}P, nous mettons en évidence deux signaux que nous attribuons au pyrophosphate mixte.



(^{31}P : $\alpha + 13,2.10^{-6}$; $\beta + 24,2.10^{-6}$).

(*) Séance du 27 mars 1972.

(1) D. C. Gay et N. K. Hemer, *J. Chem. Soc.*, (B), 1970, p. 1123.
(2) R. G. Pearson, *J. Org. Chem. Educ.* 45, 1968, p. 581-587 et 643-648.
(3) *Topics in Phosphorus Chemistry*, 5, Intersciences Publishers, John Wiley and Sons, New-York, 1967.

Laboratoire de Synthèse organique,
Équipe de Recherche
associée au C. N. R. S.,
11, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris,* 5e
et
Chimie organique du Phosphore,
C. N. R. S.,
45-*Orléans*-02, *Loiret.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivité des alcoolates en milieu hexaméthylphosphotriamide alcoylations sélectives des alcools α-acétyléniques.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Combret**, **Bernard Moraud** et **Yves Leroux**, présentée par M. Henri Normant.

La réactivité des dérivés magnésiens d'alcools α-acétyléniques vrais a été étudiée dans l'hexaméthylphosphotriamide. L'alcoylation sélective de la fonction alcool a pu être obtenue dans de bonnes conditions.

La métallation et l'alcoylation sélectives des alcools α-acétyléniques vrais ne sont pas toujours simples en raison de la présence de deux fonctions d'acidités voisines et de réactivités différentes.

Avec les dérivés des métaux alcalins, l'alcoylation au carbone impose le bloquage préalable de la fonction alcool; la métallation sélective de la fonction alcool est possible mais l'alcoylation à l'oxygène est rarement satisfaisante (élimination importante avec les alcoolates de Na et K, non réactivité dans le cas de Li). Une étude complète avec les métaux alcalins dans NH_3 liquide a été effectuée sur ces substrats ([1]). Les auteurs ont proposé une méthode d'alcoylation sélective au carbone (sans protection de la fonction alcool) dans le cas du lithium.

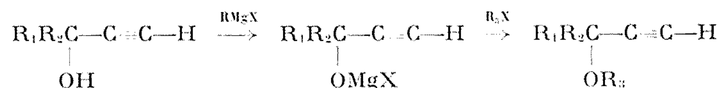
Nous avons déjà montré que les dérivés magnésiens des alcools aliphatiques donnaient dans de bonnes conditions la réaction d'alcoylation avec les halogénures d'alcoyle dans le HMPT ([2]). L'application de ces résultats aux alcools α-acétyléniques permettait donc d'envisager la possibilité d'alcoylation sélective à l'oxygène par la voie suivante :

— monométallation de la fonction la plus acide (l'hydroxyle) par un organomagnésien;

— réaction avec un dérivé halogéné dans le HMPT vers 80-90°C.

Ainsi, nous avons pu obtenir des éthers α acétyléniques vrais avec de bons rendements dans le cas des alcools primaire (propargylique) et secondaires (tableau, 1re colonne).

La réaction d'élimination toujours très gênante avec les alcoolates alcalins (Na, K) reste très limitée ici (inférieure à 10 %). Avec les alcools tertiaires, elle est un peu plus importante, mais la principale réaction est la rétrogradation en cétone et magnésien de l'acétylène.



Nous avons ensuite effectué la métallation des deux fonctions et étudié les pourcentages d'alcoylation au carbone et à l'oxygène en présence d'un équivalent de dérivé halogéné (tableau, 2e colonne). Dans les conditions où les deux fonctions sont réactives ($\theta = 110°$) l'alcoylation à l'oxy-

gène est prépondérante avec l'alcool propargylique; les produits O- ou C-alcoylés sont formés en quantités sensiblement égales dans le cas des alcools secondaires, la rétrogradation et l'élimination sont importantes avec les alcools tertiaires. Dans les trois cas, il se forme très peu de composé bis-alcoylé.

TABLEAU

1 EtMgBr + 1 alcool puis 1 But Br HMPT 80-90°C	2 EtMgBr + 1 alcool puis 1 But Br HMPT 110°C	2 EtMgBr + 1 alcool puis 2 But Br HMPT 110°C
	Alcool : H—C≡C—CH$_2$OH	
H—C≡C—CH$_2$ OBut (80-90 %) *Élimination (5-10 %)	H—C≡C—CH$_2$O But (60-70 %) But—C≡C—CH$_2$ OH (15-20 %) Élimination (5-10 %)	But—C≡C—CH$_2$O But (80-90 %)
	Alcool : (CH$_3$)$_2$CH—CH(OH)—C≡C—H	
(CH$_3$)$_2$CH—CH(O But)—C≡CH (70-80 %) Élimination (5-10 %)	(CH$_3$)$_2$CH—CH(O But)—C≡C—H (30-35 %) (CH$_3$)$_2$CH—CH(OH)—C≡C—But (30-35 %) Élimination (10-15 %)	(CH$_3$)$_2$CH—CH(O But)—C≡C—But (80-90 %)
	Alcool : (CH$_3$CH$_2$)(CH$_3$)C(OH)—C≡CH	
**Rétrogradation (40-50 %) Élimination (20 %)	(CH$_3$CH$_2$) (CH$_3$)C(OH)—C≡C—But (20-25 %) Rétrogradation (40-50 %) Élimination (15 %)	(CH$_3$CH$_2$) (CH$_3$)C(OH)—C≡C—But (40 %) Rétrogradation (40 %) Élimination (20 %)

* Élimination étudiée avec $C_7H_{15}Br$.

** Rétrogradation estimée d'après le pour-cent d'hexyne-1 formé.

Enfin, lorsque les deux fonctions de l'alcool acétylénique sont métallées, la réaction avec deux équivalents d'halogénure d'alcoyle conduit uniquement au produit de bis-alcoylation avec de bons rendements dans le cas de l'alcool primaire et des alcools secondaires (tableau, 3e colonne).

Parmi ces résultats, le plus important nous semble être celui concernant l'alcoylation à l'oxygène des alcools primaire et secondaires dont les deux fonctions sont métallées.

L'alcoolate magnésien possède donc une réactivité au moins équivalente à celle de l'acétylure magnésien (en fait, bien supérieure, au moins dans le cas de l'alcool primaire) dans le HMPT à 100-110°C.

Cette observation correspond bien aux résultats connus relatifs à l'alcoylation de chaque fonction isolée dans le HMPT :

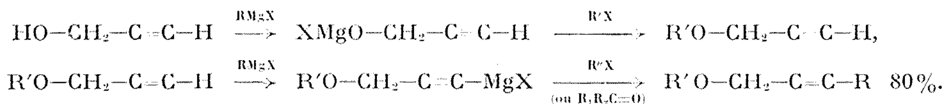
— les acétylures magnésiens ne réagissent qu'à la température de 100-110°C ([3]);

— les alcoolates magnésiens réagissent dès 80-90°C ([2]).

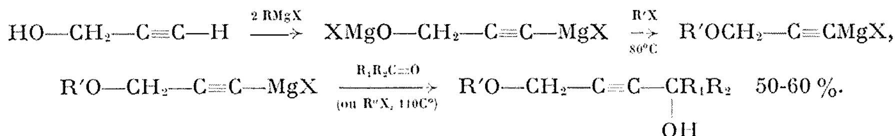
Cette différence de réactivité permet de réaliser sélectivement l'alcoylation à l'oxygène sur un substrat primaire ou secondaire alors que la fonction acétylure magnésien est présente (vers 80-90°C dans le HMPT).

Nous avons utilisé ces observations sur l'acidité et la réactivité relatives des deux fonctions en effectuant sélectivement deux condensations successives sur l'alcool propargylique par les méthodes suivantes :

a. Monométallation (fonction alcool) suivie d'une alcoylation (à l'oxygène), puis métallation dans le milieu de la fonction acétylénique et réaction sur celle-ci



b. Métallation des deux fonctions suivie d'une alcoylation sélective à l'oxygène (vers 80°), puis d'une alcoylation au carbone par un second réactif



Les différents composés obtenus ont été identifiés par leurs analyses et leurs spectres infrarouges et RMN.

L'ensemble de nos résultats et leur discussion seront publiés ultérieurement dans un mémoire ainsi qu'une étude similaire menée avec le lithium dans le HMPT.

(*) Séance du 27 mars 1972.

([1]) M. Duchon d'Engenières, M. Miocque et J. A. Gautier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2471, 2477 et 2480.

([2]) (*a*) J. C. Combret et Y. Leroux, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1178; (*b*) Y. Leroux, M. Larchevêque et J. C. Combret, *Bull. Soc. chim Fr.*, 1971, n° 9, p. 3258.

([3]) J. F. Normant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1888.

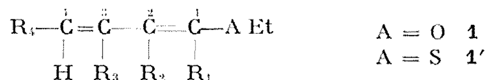
Laboratoire de Synthèse organique,
Équipe de Recherche
associée au C. N. R. S.,
Université Paris VI,
Tour 44-45,
11, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris*, 5e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction du dichlorocarbène avec les éthoxy-1 diènes-1.3. Synthèse de composés carbonylés diéthyléniques ou β-cyclopropaniques.* Note (*) de M. **Jean-Paul Gouesnard**, présentée par M. Henri Normant.

L'addition du dichlorocarbène sur les doubles liaisons conduit à des dérivés cyclopropaniques. Si le dichlorocarbène réagit sur les éthoxy-1 diènes-1.3, deux additions sont possibles permettant d'obtenir des aldéhydes et cétones diéthyléniques α-halogénés et des composés carbonylés β-cyclopropaniques.

En raison de leur grande réactivité chimique, les carbènes ont fait l'objet de nombreuses études [(1), (2)]. L'addition du dichlorocarbène sur les doubles liaisons permet l'obtention de dérivés cyclopropaniques. En série diénique, la réaction sur l'une ou l'autre double liaison est possible (3) bien qu'elle se fasse préférentiellement sur la liaison la plus substituée [(4), (5)].

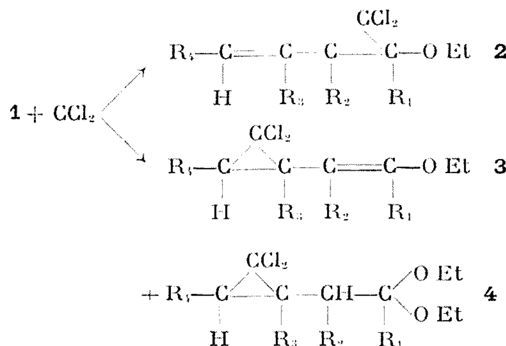
Le dichlorocarbène obtenu *in situ* à partir d'un mélange *t*-butylate de potassium, *t*-butanol et de chloroforme a été opposé aux éthoxy-diènes **1** diversement substitués :



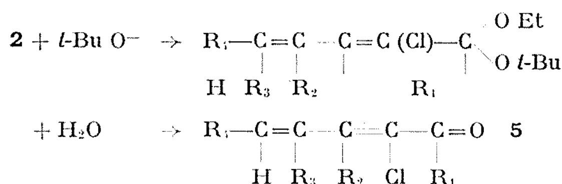
A = O **1**
A = S **1'**

a. $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$; *d.* $R_2 = CH_3$;
b. $R_4 = CH_3$; *e.* $R_1 = CH_3$.
c. $R_3 = CH_3$;

La réaction se fait de préférence sur la double liaison 3-4 (67-100 %) et l'addition sur la liaison 1-2 donne un produit minoritaire (0-33 %). Le rendement global de la réaction reste assez faible (20-40 %).



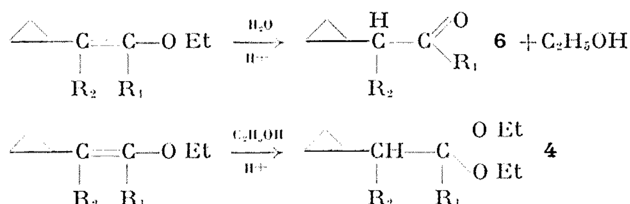
Le produit **2** résultant de la réaction sur la liaison 1-2 n'a pas été isolé car la base utilisée dans la préparation de CCl_2 peut réagir sur le dichlorocyclopropane formé [(6), (7)] pour donner un acétal allylique instable :



Notons que si $R_3 = CH_3$, le diène **1** *c* ne donne pas de produit **2**. Le résultat est le même avec **1'** *c*. L'instabilité en milieu basique du cyclopropane **2** pourrait s'expliquer par une conjugaison entre le groupe O Et, le cyclopropane et la double liaison puisque les composés possédant une conjugaison croisée sont stables.

Dans le cas de l'addition sur la liaison éthylénique 3-4, on observe parfois la formation concurrente d'acétal **4** résultant de la fixation d'éthanol en milieu basique sur l'éther vinylique. Cette addition d'éthanol se fait lors de l'hydrolyse du mélange réactionnel.

Hydrolyse. — Les éthers d'énols cyclopropaniques **3** conduisent normalement en milieu acide (H_2SO_4 N) aux composés carbonylés correspondants (50 %); on peut isoler également l'acétal provenant de la fixation de l'éthanol libéré sur la double liaison (50 %).



Cet acétal stable en milieu acide à la température ambiante peut être pyrolysé pour redonner l'éther vinylique de départ. Dans les mêmes conditions, le thioéther d'énol résultant de l'addition de CCl_2 sur **1'** *c* n'a pas pu être hydrolysé bien que ce composé donne assez lentement la dinitro-2.4 phénylhydrazone correspondante. Ce comportement met en évidence la plus grande stabilité de la liaison C—S par rapport à C—O.

Stéréospécificité. — La stéréospécificité de l'addition des carbènes singulets a été observée dans le cas des éthers et thioéthers vinyliques. Le diène **1** *b* $CH_3-CH=CH-CH=CH-O$ Et est un mélange d'isomères *trans*-1.2 *trans*-3.4 et *trans*-1.2 *cis*-3.4 (50-50 %) et permet de mettre en évidence par RMN deux systèmes éthyléniques *trans*-1.2 (J = 12,8 Hz) (50-50 %) correspondant aux deux isomères cyclopropaniques de **3** *b*.

Les différents produits obtenus ont été identifiés par leurs spectres RMN.

Nous nous proposons d'interpréter ultérieurement nos résultats par une analyse théorique de la réactivité des diènes fonctionnels [8].

(*) Séance du 27 mars 1972.

[1] W. Kirmse, *Carbene Chemistry*, Academic Press, Londres, 1964.
[2] P. Miginiac, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 2000.
[3] A. J. Birch et J. M. M. Graves, *Proc. Chem. Soc.*, 1962, p. 282.
[4] E. C. Herrick et M. Orchin, *J. Org. Chem.*, 24, 1959, p. 139.
[5] I. A. Dyakonov, T. V. Nisovkina et T. A. Kornilova, *Zh. Obshch. Khim.*, 32, 1962, p. 664.
[6] A. Ledwith et H. J. Woods, *J. Chem. Soc.*, B, 1967, p. 973.
[7] L. Skattebol, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 1554.
[8] J. P. Gouesnard, Travaux en cours.

Chimie organique physique,
Université de Nantes,
38, boulevard Michelet, 44-Nantes,
Loire-Atlantique.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Déshydratation de diols naphto-(2.3 c) furanniques bisecondaires.* Note (*) de MM. **Yves Lepage** et **Daniel Villessot**, présentée par M. Léon Velluz.

Les diols bisecondaires de la série du diphényl-1.3 naphto-(2.3 c) furanne subissent en milieu acide une réaction identique à celle que nous avons déjà décrite dans le cas des diols bitertiaires. L'anhydride acétique les transforme en cétones. Les alcools issus de ces cétones sont isomérisés par les acides en dibenzoylnaphtalènes, précurseurs de nouveaux diazanthracènes.

Nous avons montré récemment ([1]) que les diols bitertiaires de la série du diphényl-1.3 naphto-(2.3 *c*) furanne subissent (par action d'un mélange d'acides chlorhydrique-acétique) une réaction de déshydratation et d'ouverture du cycle furannique avec formation de dibenzoyl-2.3 naphtalènes.

L'un de nous ([2]) a montré d'autre part que les diols bisecondaires anthracéniques, de structure voisine, subissent, en milieu acide des réactions de doublement.

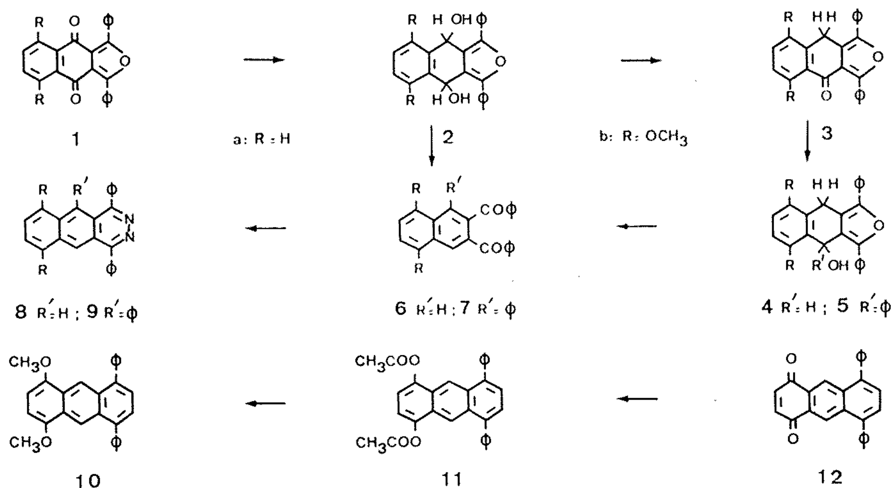
Cette réactivité particulière des diols bitertiaires de la série furannique, ainsi que les observations faites en série anthracénique nous ont incité à étudier le comportement à l'égard des acides des diols bisecondaires **2** de la série du diphényl-1.3 naphto-(2.3 *c*) furanne.

La diphényl-1.3 naphto-(2.3 *c*) furanne quinone-4.9 **1** *a* donne, par action du borhydrure de potassium (en éthoxyéthanol), le diol **2** *a* [F_{inst} 218°C (Analyse ([9]) : $C_{24}H_{22}O_3$, calculé %, C 81,34; H 5,12; trouvé %, C 81,08; H 4,98)]. Par contre, la quinone diméthoxylée **1** *b* ne conduit pas dans de telles conditions au diol **2** *b* mais à son produit de déshydratation transannulaire : la cétone **3** *b* décrite ci-après. La quinone **1** *b* est en revanche réduite par l'aluminohydrure de lithium (éther) en le diol **2** *b* [F_{inst} 214°C (Analyse : $C_{26}H_{22}O_5$, calculé %, C 75,35; H 5,35; trouvé %, C 74,69; H 5,34)]. Le fait d'obtenir par action de KBH_4 sur cette quinone **1** *b*, la cétone **3** *b* et non le diol **2** *b*, permet de penser que le borhydrure de potassium conduit préférentiellement comme il a été montré par Rigaudy, Guillaume et Maurette en série anthracénique ([3]), aux diols *trans* qui sont en général plus sensibles aux réactions d'élimination.

L'action des acides (acide chlorhydrique dans l'acide acétique) sur ces diols conduit à des résultats identiques à ceux déjà observés ([1]) dans cette série : déshydratation et ouverture du cycle furannique. Ainsi, les diols **2** *a* et **2** *b* sont transformés quantitativement l'un, **2** *a*, en dibenzoyl-2.3 naphtalène **6** *a* déjà décrit ([4]), l'autre, **2** *b*, en diméthoxy-5.8 dibenzoyl-2.3 naphtalène **6** *b* [F_{inst} 182°C (Analyse : $C_{26}H_{20}O_4$, calculé %, C 78,77; H 5,09; trouvé %, C 78,60; H 5,05), Ultraviolet-visible ([10]) : $\lambda_{max} = 384$ nm, $\log \varepsilon = 3,8$, Infrarouge : $\nu_{CO} = 1680$ cm^{-1}].

Par ailleurs, la stabilité de la cétone **3** *b* nous a incités à envisager la préparation et la réactivité de ces composés qui peuvent constituer des intermédiaires intéressants pour la synthèse de dérivés du diphényl-1.3 naphto-(2.3 *c*) furanne.

Les cétones **3** sont obtenues par déshydratation transannulaire des diols bisecondaires par reflux en l'anhydride acétique saturée en acétate de sodium ([5]). La diphényl-1.3 dihydro-9.9 naphto-(2.3 *c*) furanne one-4 **3** *a* | F_{inst} 220°C (Analyse : $C_{24}H_{16}O_2$, calculé %, C 85,69; H 4,79; trouvé %, C 85,65; H 4,64), Ultraviolet-visible : $\lambda_{max} = 266$ nm, $\log \varepsilon = 4{,}0$ et



$\lambda_{max} = 389$ nm, $\log \varepsilon = 3{,}9$, Infrarouge : $\nu_{CO} = 1645$ cm^{-1}| et son analogue diméthoxylé-5.8 **3** *b* | F_{inst} 232°C (Analyse : $C_{26}H_{20}O_4$, calculé %, C 78,77; H 5,09; trouvé %, C 78,67; H 5,29), Ultraviolet-visible : $\lambda_{max} = 319$ nm, $\log \varepsilon = 4{,}3$ et $\lambda_{max} = 382$ nm, $\log \varepsilon = 4{,}0$, Infrarouge : $\nu_{CO} = 1655$ cm^{-1}|, identifié [épreuve du point de fusion du mélange et spectre ultraviolet-visible] avec le produit de réduction (KBH_4) de la quinone **1** *b*, sont réduites par $LiAlH_4$ pour former les alcools **4** *a* [F_{inst} 184°C (Analyse : $C_{24}H_{18}O_2$, calculé %, C 85,18; H 5,36; trouvé %, C 85,04; H 5,42)] et **4** *b* [F_{inst} 263°C (Analyse : $C_{26}H_{22}O_4$, calculé %, C 78,37; H 5,57; trouvé %, C 78,65; H 5,13)]. Le phényllithium conduit aux alcools tertiaires **5** *a* [F_{inst} 254°C (Analyse : $C_{30}H_{22}O_2$, calculé %, C 86,93; H 5,35; trouvé %, C 86,71; H 5,51)] et **5** *b* [F_{inst} 231°C (Analyse : $C_{32}H_{26}O_4$, calculé %, C 80,99; H 5,52; trouvé %, C 80,69; H 5,23)].

L'action des acides (acide chlorhydrique dans l'acide acétique) nous a permis de constater que ces alcools **4** et **5** qui présentent une structure dihydro-4.9 naphto-(2.3 *c*) furannique sont isomérisés, par suite de l'ouverture du cycle furannique en dibenzoyl-2.3 naphtalènes. Les uns, **4** *a*, **4** *b* et **5** *a* conduisent respectivement aux naphtalènes **6** *a* ([5]), **6** *b*, **7** *a* ([6]), déjà décrits.

L'alcool **5** *b* permet la préparation du diméthoxy-5.8 phényl-1 dibenzoyl-2.3 naphtalène **7** *b* [F_{inst} 190°C (Analyse : $C_{32}H_{24}O_4$, calculé %, C 81,34; H 5,12; trouvé %, C 81,54; H 5,30), Ultraviolet-visible : λ_{max} = 384 nm, log ε = 3,7, Infrarouge : ν_{CO} = 1680 et 1670 cm^{-1}].

Ces dibenzoyl-2.3 naphtalènes sont les précurseurs (hydrate d'hydrazine en dioxanne) des diphényl-1.4 diaza-2.3 anthracènes [ou diphényl-1.4 benzo-(*g*) phtalazines] **8** et **9**. Le dérivé diphénylé **8** *a* [F_{inst} 232°C (Analyse : $C_{24}H_{16}N_2$, calculé %, C 86,72; H 4,85; N 8,43; trouvé %, C 86,50; H 4,91; N 8,49] a un spectre électronique (λ_{max} = 371 nm, log ε = 3,85) comparable à celui du diphényl-1.4 anthracène (λ_{max} = 366 nm, log ε = 3,99) ([8]). Cette similitude se retrouve encore entre le composé diméthoxylé **8** *b* [F_{inst} 327°C (Analyse : $C_{26}H_{20}N_2O_2$, calculé %, C 79,57; H 5,14; N 7,14; trouvé %, C 79,72; H 5,20; N 7,25), Ultraviolet-visible : λ_{max} (nm) (log ε), 359 (3,7), 375 (3,85) et 4,16 (3,6)] et son homologue anthracénique : le diméthoxy-1.4 diphényl-5.8 anthracène **10** [F_{inst} 258°C (Analyse : $C_{28}H_{22}O_2$, calculé %, C 86,12; H 5,68; trouvé %, C 86,00; H 5,7), Ultraviolet-visible : λ_{max} (nm) (log ε) : 353 (3,5), 370 (3,8), 402 (3,8) et 418 *i* (3,7)] préparé par action du méthanol chlorhydrique sur le diacétoxy-1.4 diphényl-5.8 anthracène **11** [F_{inst} 227°C (Analyse : $C_{30}H_{22}O_4$, calculé %, C 80,70; H 4,97; trouvé %, C 80,5; H 5,1), Ultraviolet-visible : λ_{max} (nm) (log ε) : 267 (4,9), 365 *i* (3,8), 383 (3,95) et 402 (3,9)] issu de la réduction acétylante (anhydride acétique, zinc, pyridine) de la diphényl-5.8 anthraquinone-1.4 **12** ([7]). Le composé monophénylé **7** *b* conduit de même à la triphényl-1.4.5 diméthoxy-6.9 benzo-(*g*) phtalazine **9** *b* [F_{inst} 281°C (Analyse : $C_{32}H_{24}O_2N_2$, calculé %, C 82,03; H 5,16; N 5,98; trouvé %, C 81,96; H 5,13; N 5,76), Ultraviolet-visible : λ_{max} (nm) (log ε) : 368 *i* (3,6), 386 (3,75) et 426 (3,6)].

(*) Séance du 27 mars 1972.

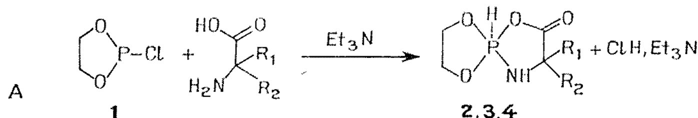
([1]) D. Villessot et Y. Lepage, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 85.
([2]) A. Étienne et Y. Lepage, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1233; Y. Lepage, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 1759.
([3]) J. Rigaudy, J. Guillaume et D. Maurette, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 144.
([4]) Y. Lepage, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2019.
([5]) M. P. Cava et J. P. Vanmeter, *J. Org. Chem.*, 34, 1969, p. 538.
([6]) L. Lepage, *Thèse 3e cycle*, Poitiers, 1972.
([7]) Y. Lepage, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1141.
([8]) S. C. Dickerman, D. Desouza et P. Wolf, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 1981.
([9]) Les analyses élémentaires ont été réalisées par M. E. Dorme et ses collaborateurs (Université de Paris-VI) et par M. Léger (Laboratoires R. Bellon).
([10]) Les spectres infrarouges (nujol) et ultraviolet (CH_2Cl_2) sont enregistrés sur appareils « Perkin-Elmer » 337 et 137 U. V.

U. E. R. des Sciences exactes et naturelles,
Laboratoire de Chimie organique A,
123, rue Albert-Thomas,
87-Limoges, Haute-Vienne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation de spirophosphorannes à liaison* P—H *à partir de quelques α-aminoacides.* Note (*) de MM. **Aurelio Munoz, Max Koenig, Bernard Garrigues** et **Robert Wolf**, transmise par M. Max Mousseron.

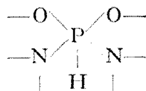
Les spirophosphorannes à liaison P—H **2**, **3** et **4** ont été préparés avec un bon rendement par action du chloro-2-dioxaphospholanne-1.3.2 (**1**) sur l'alanine (D, L), l'α-phénylglycine (D, L) et l'acide α-aminoisobutyrique. Des paramètres de RMN et infrarouge sont présentés. Une approche du mécanisme de formation est proposée.

Dans la préparation de spirophosphorannes à liaison P—H, nous avons utilisé jusqu'à présent une série de molécules bifonctionnelles : diols-1.2, α-aminoalcools, α-hydroxyacides [(1), (2)]. Les α-aminoacides s'inscrivaient naturellement dans la poursuite de ces recherches. Nous avons réussi à préparer ces nouvelles molécules d'après la réaction A.



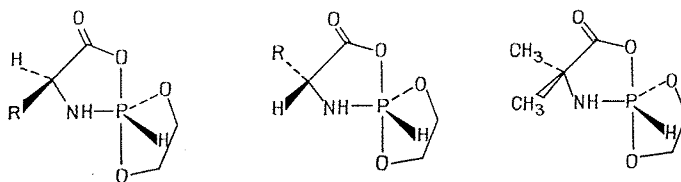
2 : $R_1 = CH_3$, $R_2 = H$; **3** : $R_1 = C_6H_5$, $R_2 = H$; **4** : $R_1 = R_2 = CH_3$

Ces composés posent des problèmes stéréochimiques intéressants. D'après ce que nous savons sur la structure des spirophosphorannes de motif



le nombre de diastéréoisomères doit être de deux pour **2** et **3** et un pour **4** (3). Cela est confirmé par l'étude RMN ^1H de ces composés. Les signaux des protons méthyliques de **2** et H—P de **2** et **3** confirment l'existence de deux diastéréoisomères sans sélectivité. Pour **4**, le signal unique du proton H—P montre qu'il s'agit d'un seul composé. Le signal des protons méthyliques est double à cause de l'inéquivalence des deux groupements CH_3. Dans **2** et **3**, il convient de signaler un couplage visible dans le pic H—P d'un des deux diastéréoisomères. Le couplage H—N—P—H, qui devrait apparaître dans les signaux des deux, étant exclu, il s'agit

d'un couplage lointain $\overset{*}{H}-C-N-P=\overset{*}{H}$ [J = 2,3 Hz (**2**) et 2 Hz (**3**)], déjà observé par L. Beslier [4] dans d'autres spirophosphorannes préparés à partir d'α-aminoalcools.



2 **3** **4**

2 : R = CH_3
3 : R = C_6H_5

Synthèse de **2**, **3** et **4**. — 1/100 de mole d'aminoacide et de **1** sont dispersés dans 10 cm^3 de DMF. L'alanine et l'acide α-aminoisobutyrique se dissolvent avec échauffement, tandis que l'α-phénylglycine reste en suspension. 1/100 mole de triéthylamine sont ajoutés : la quantité attendue de chlorhydrate de base est séparée. Le filtrat, débarrassé du solvant fournit le spirophosphoranne sous forme d'une poudre blanche purifiée par dissolution dans le chlorure de méthylène et reprécipitation par l'hexane. Rd 80 % pour **2** et **3** et 60 % pour **4**. Analyses : pour **2** calculé %, P 17,31; C 33,52; H 55,8; N 7,82; trouvé %, P 17,10; C 33,42; H 5,83; N 7,73; pour **3** calculé %, P 12,86; C 49,79; H 4,97; N 5,81; trouvé %, P 12,63; C 50,61; H 5,42; N 5,95.

Spectres RMN. — Les spectres RMN ^{31}P présentent un signal unique dans la région des spirophosphorannes; pour **2**, **3** et **4** respectivement : $\delta = +43.10^{-6}$, $\delta = +42.10^{-6}$ et $+47.10^{-6}$, $J_{P-H} = 830$ Hz (référence externe : PO_4H_3 à 85 %). Les spectres RMN ^1H à 100 MHz ont été enregistrés en solution dans $CDCl_3$ (**2** et **4**) et dans le DMSO deutérié (**3**) (référence interne : TMS). A l'appui des structures proposées, ils présentent les signaux suivants : pour **2** un pic $\underline{H}-P$ double [$J_{P-H} = 829$ et 830,3 Hz ($J_{\overline{\overset{*}{H}-C-N-P-\overset{*}{H}}} = 2,3$ Hz)], deux signaux $C\underline{H}_3$ de même intensité ($J_{H-C-CH_3} = 7$ Hz); les signaux $C\underline{H}-CH_3$ et $N-\underline{H}$ sont inclus dans le massif $C\underline{H}_2$; pour **3** : un signal $\underline{H}-P$ double [$J_{P-H} = 826$ et 823 Hz ($J_{\overline{\overset{*}{H}-C-N-P-\overset{*}{H}}} = 2$ Hz)], un signal double $N-\underline{H}$ ($J_{H-N-P} = 21$ Hz), un massif $C\underline{H}-C_6H_5$; pour **4** : un signal $\underline{H}-P$ simple ($J_{P-H} = 828$ Hz) et deux signaux CH_3 de même intensité; le signal $N-\underline{H}$ est inclus dans le massif des protons $C\underline{H}_2$.

Spectres infrarouges. — Les spectres infrarouges de **2**, **3** et **4**, en solution diluée dans le chlorure de méthylène, présentent les vibrations de valence ν_{NH} : 3 440 cm^{-1}, ν_{PH} : 2 420 cm^{-1} et $\nu_{C=O}$: 1750 cm^{-1}.

Approche du mécanisme de formation de **2**, **3** et **4**. — La dissolution de l'alanine et de l'acide α-aminoisobutyrique, en présence de **1**, dans le DMF où ils sont normalement peu solubles, doit traduire une réaction entre **1** et les aminoacides, ce que montre l'étude RMN ^{31}P d'un mélange équimoléculaire de **1** et d'alanine dans le DMF. Son spectre montre la disparition totale de **1**, la formation de deux composés du phosphore tricoordiné à $\delta = -133.10^{-6}$ et $\delta = -129.10^{-6}$, et du spirophosphoranne **2**. Ce dernier disparaît au bout d'une heure à 35°, tandis que le pic à $\delta = -129.10^{-6}$ diminue au profit de celui à $\delta = -133.10^{-6}$. Par addition de triéthylamine ou de diéthylamine, les deux pics précédents diminuent alors que le signal du spirophosphoranne **2** apparaît, intense. On peut représenter ces phénomènes par le schéma B. A l'appui de celui-ci, l'action de **1** sur un mélange d'acide acétique et de *n*-propylamine conduit à l'acétoxy-2 dioxaphospholanne-1.3.2 [$\delta = -127{,}5.10^{-6}$ (5)]. Le signal à $\delta = -129.10^{-6}$ est effectivement cohérent avec **2′** Ce dernier se transformerait en un composé à $\delta = -133.10^{-6}$ qui pourrait être **2″** [pour l'amino-2 dioxaphospholanne-1.3.2, $\delta = -134.10^{-6}$ (6)]. Mais il convient d'être réservé sur cette attribution. De plus, il faut signaler, quand on laisse le milieu réactionnel à 35°, des réactions secondaires entraînant, en particulier, la formation d'un nouveau spirophosphoranne à $\delta = +68.10^{-6}$, $J_{P-H} = 830$ Hz (environ 10 %), probablement le composé symétrique **5**.

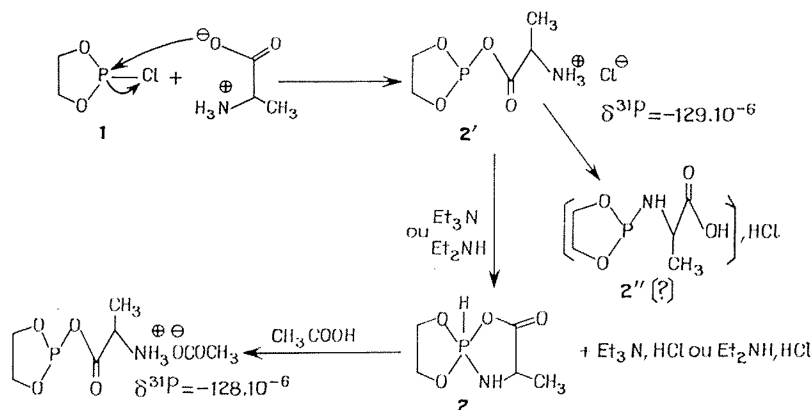
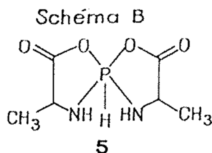


Schéma B



En conclusion, **2**, **3** et **4** se forment d'après des réactions analogues aux passages chimiquement contrôlés des phosphites aux spirophosphorannes isomères observés au laboratoire lors de l'action du diéthylamino-2 dioxaphospholanne-1.3.2 sur les α-hydroxyacides et de l'acétoxy-2 dioxaphos-

pholanne-1.3.2 sur les α-aminoalcools (7). Le passage de **2** à sa forme phosphite isomère salifiée s'effectue d'ailleurs, plus difficilement que dans les cas précédents, par action de l'acide acétique sur **2**. Plus récemment, R. Burgada et coll. ont observé des processus semblables dans les réactions de chloro-2 dioxaphospholanes-1.3.2 sur des α-aminoalcools (8).

(*) Séance du 13 mars 1972.

(1) M. Sanchez, L. Beslier et R. Wolf, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2778.

(2) M. Koenig, A. Munoz et R. Wolf, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 4185.

(3) G. Newton et J. E. Collier, *Summer meeting of american crystallographic Association*, 15-20 août 1971, Iowa State University, Ames Iowa,

(4) L. Beslier, *Thèse* n° 862, Toulouse, 1969, p. 35.

(5) D. Houalla, M. Sanchez et R. Wolf, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2368.

(6) A. Munoz, M. T. Boisdon, J. F. Brazier et R. Wolf, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 1424.

(7) M. Koenig, A. Munoz, R. Wolf et D. Houalla, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971 (sous presse) et Communication orale à la séance de la Section toulousaine de la Société chimique de France du 22 octobre 1971.

(8) R. Burgada, D. Bernard et C. Laurenço, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 419.

Équipe du C. N. R. S. n° 82,
Laboratoire
de Chimie physique II,
Université Paul Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31-*Toulouse* 04,
Haute-Garonne.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude structurale du diformiate d'uranyle monohydraté par diffraction des rayons X.* Note (*) de MM. **Bernard Claudel, Bernard Mentzen, Alain Navarro** et **Jean-Pierre Puaux**, transmise par M. Marcel Prettre.

Le diformiate d'uranyle monohydraté cristallise en milieu acide formique sous la forme de cristaux présentant à l'observation visuelle une symétrie orthorhombique. L'interprétation des diagrammes de diffraction X des monocristaux et des poudres permet de confirmer que le réseau est orthorhombique et de déterminer à la température ambiante les valeurs des paramètres de la maille dont toutes les faces sont centrées : $a = 5{,}84 \pm 0{,}01$ Å; $b = 11{,}55 \pm 0{,}02$ Å; $c = 19{,}40 \pm 0{,}04$ Å; le groupe d'espace étant F *ddd*.

Préparation du diformiate. — Le diformiate d'uranyle monohydraté a été préparé selon la méthode décrite par Sahoo et coll. [1], par action de l'acide formique sur le nitrate d'uranyle solide. Les résultats de l'analyse [2] montrent que le sel obtenu est exempt d'ions nitrate, et que sa composition correspond bien à la formule $UO_2(HCOO)_2$, H_2O. Une solution saturée à 40°C de ce sel dans un mélange à 80 volumes d'acide formique et 20 volumes d'eau laisse déposer par refroidissement à raison de 1°C par jour des monocristaux jaunes à habitus orthorhombique.

Analyses radiocristallographiques. — Les monocristaux de $UO_2(HCOO)_2$, H_2O ont été exposés aux rayons X dans une chambre à cristal oscillant « Seifert » de 180 mm de diamètre. Les trois équidistances mesurées sur les diagrammes de diffraction X suivant trois directions perpendiculaires sont 5,94, 11,80 et 19,4 Å. Nous avons également effectué des diagrammes Debye-Scherrer obtenus à partir du sel broyé. Les équidistances *d* mesurées sont en parfait accord avec les valeurs précédemment publiées par deux d'entre nous [2], et les résultats obtenus sur les monocristaux permettent d'attribuer sans ambiguïté des indices *hkl* à la totalité des raies des diagrammes Debye-Scherrer. Ces indices sont donnés dans le tableau. Les raies de diffraction sont très fines, et pour les 18 premières les valeurs observées et calculées des positions des raies sur les diagrammes coïncident à mieux que $\pm 0{,}05$ mm, ce qui correspond à l'incertitude

TABLEAU

Indexation des diagrammes de diffraction X effectués sur $UO_2(HCOO)_2, H_2O$

N°	I_{vis}	$10^5 \sin^2 \theta_{obs}$	$10^5 \sin^2 \theta_{calc}$	d (Å)	$h\ k\ l$
1.........	TF	2 283 ± 6	2 283	5,09	1 1 1
2.........	F	2 414 ± 7	2 411	4,96	0 2 2
3.........	tf+	2 528 ± 7	2 525	4,84	0 0 4
4.........	F	3 549 ± 8	3 545	4,09	1 1 3
5.........	f+	5 847 ± 10	5 844	3,189	1 3 1
6.........	f	6 080 ± 10	6 071	3,127	1 1 5
7.........	F	7 123 ± 11	{ 7 123 7 106 }	2,891	{ 0 4 0 1 3 3
8.........	m	7 350 ± 11	7 351	2,844	2 0 2
9.........	tf	7 475 ± 12	7 462	2,823	0 2 6
10.........	f+	8 508 ± 12	8 500	2,643	2 2 0
11.........	m	9 648 ± 13	{ 9 648 9 632 }	2,481	{ 0 4 4 1 3 5
12.........	tf	9 864 ± 13	9 859	2,455	1 1 7
13.........	tf	10 102 ± 13	10 101	2,426	0 0 8
14.........	m	11 031 ± 14	11 025	2,321	2 2 4
15.........	f+	12 400 ± 14	12 402	2,189	2 0 6
16.........	m	12 981 ± 15	12 968	2,139	1 5 1
17.........	tf	13 436 ± 15	13 420	2,103	1 3 7
18.........	f	14 222 ± 15	14 230	2,045	1 5 3
19.........	m	14 493 ± 30	14 474	2,025	2 4 2
20.........	tf	14 933 ± 32	14 910	1,995	1 1 9
21.........	f+	15 723 ± 34	15 723	1,944	3 1 1
22.........	f+	16 699 ± 34	16 657	1,886	0 6 2
23.........	f	16 960 ± 34	16 985	1,871	3 1 3
24.........	tf	17 213 ± 34	17 225	1,858	0 4 8
25.........	ttf	17 600 ± 34	17 564	1,838	0 2 10
26.........	f_L	18 547 ± 34	{ 18 471 18 602 18 551 }	1,790	{ 1 3 9 2 2 8 (0 6 4)
27.........	f+	19 259 ± 34	19 284	1,757	3 3 1
28.........	m	19 524 ± 34	{ 19 525 19 511 }	1,745	{ 2 4 6 3 1 5
29.........	f+	20 522 ± 34	{ 20 544 20 546 }	1,701	{ 1 5 7 3 3 3
30.........	f	29 277 ± 40	29 291	1,425	4 2 2

expérimentale. La forme quadratique correspondant au réseau orthorhombique F s'écrit

$$10^5 \sin^2 \theta = 1680,00\, h^2 + 445,19\, k^2 + 157,84\, l^2$$

et les paramètres de la maille F sont les suivants :

$a = 5,94 \pm 0,01$ Å (masse volumique observée : 3,65 $g.cm^{-3}$),
$b = 11,55 \pm 0,02$ Å (masse volumique calculée : 3,77 $g.cm^{-3}$),
$c = 19,40 \pm 0,04$ Å (Z = 8 unités formulaires par maille F).

L'ensemble des réflexions observées permet de dégager les conditions générales suivantes :

hkl : $h+k$; $k+l$; $l+h=2n$,
$0kl$: $k+l=4n$ (k, $l=2n$) [la raie (064) est donc interdite],
$h0l$: $l+h=4n$ (h, $l=2n$),
$hk0$: $h+k=4n$ (h, $k=2n$),
$h00$: $h=4n$; $0k0$: $k=4n$; $00l$: $l=4n$;

avec les conditions spéciales :

$$hkl : h+k+l=2n+1 \quad \text{ou} \quad 4n.$$

Le groupe d'espace est donc F *ddd* (D_{2h}^{24}).

D'après les conditions spéciales, nous pouvons préciser que les huit ions UO_2^{++}, les seize ions $HCOO^-$ et les huit molécules H_2O contenus dans la maille multiple F sont répartis sur les sites 2 D_2 (8) ou 3 C_2 (16). D'après les spectres d'absorption infrarouge que nous avons obtenus, la symétrie apparente de H_2O, $HCOO^-$ et UO_2^{++} est C_{2v} ou C_2 pour chacun de ces trois groupements d'atomes. Par conséquent les 32 groupements de la maille multiple sont répartis sur les sites 3 C_2 (16) du groupe d'espace F *ddd*, qui est compatible avec les huit unités structurales $UO_2(HCOO)_2$, H_2O de la maille F. Il s'ensuit que la symétrie de site de UO_2^{++}, H_2O et $HCOO^-$ dans le cristal est C_2, le groupe facteur étant D_{2h}, la maille élémentaire contenant deux formules $UO_2(HCOO)_2$, H_2O.

Conclusion. — La connaissance du réseau de translation de $UO_2(HCOO)_2$, H_2O, et de la symétrie relativement élevée du motif structural 2 [$UO_2(HCOO)_2$, H_2O] incorporé dans un environnement de symétrie spatiale F *ddd*, doit permettre dans une étape ultérieure de déterminer complètement la structure cristalline de ce sel, et par conséquent d'élucider à l'échelle atomique le mécanisme des décompositions thermique ([3]) et photochimique ([4]) dont il est le siège.

(*) Séance du 27 mars 1972.

([1]) B. Sahoo, S. Panda et D. Patnaik, *J. Indian Chem. Soc.*, 37, 1960, p. 594.
([2]) R. Bressat, B. Claudel et A. Navarro, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4807.
([3]) M. Bideau, Recherches en cours.
([4]) R. Bressat, B. Claudel, A. Navarro et J. P. Puaux, Communication à la *Sixième Conférence internationale de Photochimie*, Bordeaux, 6-8 septembre 1971.

Institut National des Sciences appliquées de Lyon, Laboratoire de Cinétique chimique, 20, avenue Albert-Einstein, 69-Villeurbanne, Rhône.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de la teneur en fer et du niveau de contrainte sur la corrosion feuilletante des tôles en alliage* A-Z 5 G. Note (*) de Mme **Françoise Gaillard** et M. **Ernest Rideau**, présentée par M. Paul Bastien.

La corrosion feuilletante des tôles en alliage A-Z 5 G se caractérise par une attaque hétérogène suivant des plans parallèles à la surface de la tôle. Elle paraît liée à l'existence d'une texture fibreuse, dite aussi stratifiée ([1]), discernable au microscope optique sur les sections de la tôle (*fig.* 1).

Sur les causes du phénomène, les avis divergent. Certains ont accusé l'action néfaste du fer [([1]), ([2])] et surtout du titane sous forme d'une ségrégation mineure ([1]), d'autres celle du chrome ([3]), d'autres encore ont noté une influence du zirconium ([4]).

D'un autre point de vue, on constate que la corrosion feuilletante et la corrosion sous contrainte du type intergranulaire ont toujours été étudiées indépendamment l'une de l'autre, sans tentative de liaison entre les deux phénomènes.

La présente Note a pour objet, d'une part de préciser l'influence du fer dans la corrosion feuilletante et, d'autre part, de prouver que sous contrainte la corrosion feuilletante et la corrosion intergranulaire peuvent être associées avec possibilité pour l'une d'engendrer l'autre.

Échantillons. — Les deux échantillons étudiés ne diffèrent pratiquement que par leur teneur en fer, élément qui, dans les alliages A-Z 5 G, constitue une impureté :

	Mg	Zn	Fe	Cr	Si	Zr	Cu	Mn	Ti
Alliage I.	1,22	4,36	0,34	0,24	0,14	0,10	0,09	0,07	0,03
» II.	1,19	4,45	0,18	0,24	0,13	0,13	0,05	0,05	0,03

Explication des Planches

Fig. 1. — Montage photographique représentant la structure des trois faces de la tôle en alliage I. (G × 100.)

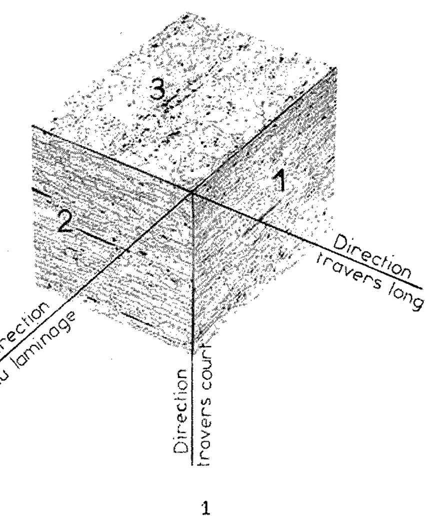
Fig. 2. — Aspect des éprouvettes après l'essai de corrosion. (G × 1,6.)

Fig. 3. — Alliage I. Examen de l'éprouvette corrodée. Trajets de la corrosion selon les faces 1 et 2. (G × 400.) (*a*) Face 1; (*b*) Face 2.

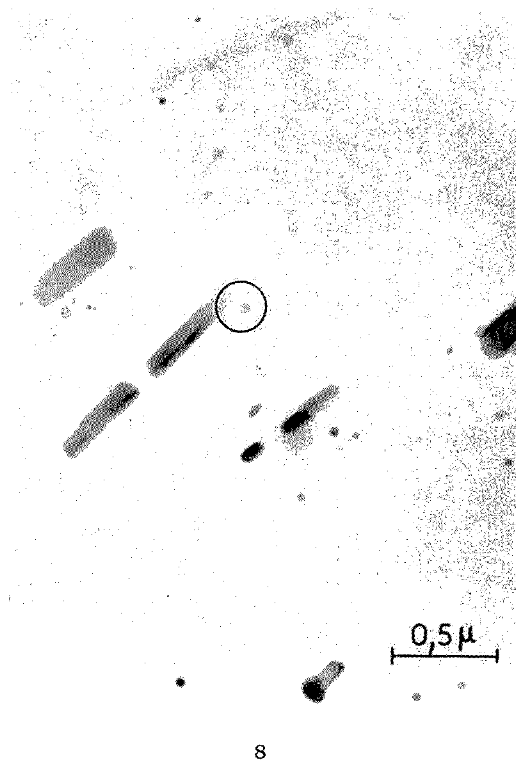
Fig. 4 à 7. — Examens au microscope électronique en transmission. Fig. 4 à 6 : Alliage I. Fig. 7 : Alliage II. Fig. 4, 6 et 7 : face 1; Fig. 5 : face 2.

Fig. 8. — Alliage I. Face 1. Précipités identifiés par le diagramme de la figure 9.

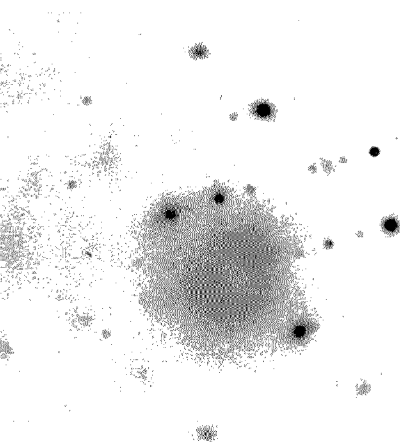
Fig. 9. — (*a*) Diagramme. (*b*) Dépouillement.


3
1
2
Direction
travers long
Direction
du laminage
Direction
travers court

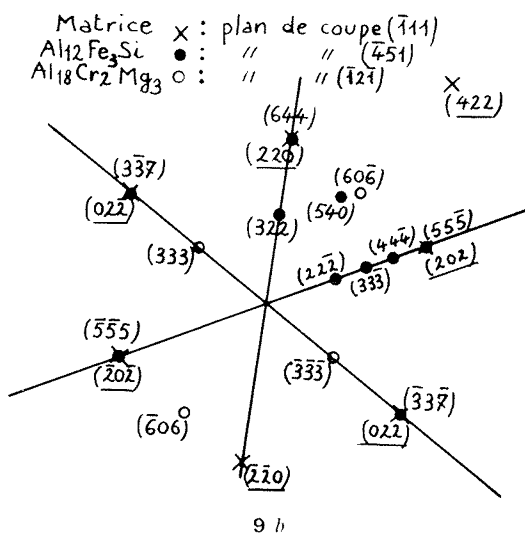
1


0,5µ

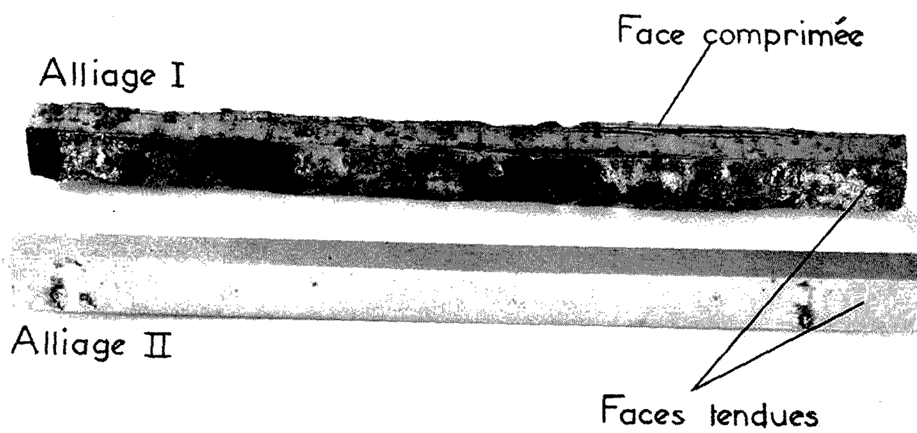
8



9 a


Matrice × : plan de coupe (1̄11)
$Al_{12}Fe_3Si$ ● : // // (4̄51)
$Al_{18}Cr_2Mg_3$ ○ : // // (1̄21̄)
(422)
(644)
(220)
(337̄)
(022̄)
(606̄)
(540)
(322̄)
(333)
(444̄)
(555̄)
(222̄)
(333̄)
(202̄)
(5̄5̄5)
(2̄02)
(3̄3̄3̄)
(3̄37)
(022)
(6̄06)
(2̄2̄0)

9 b



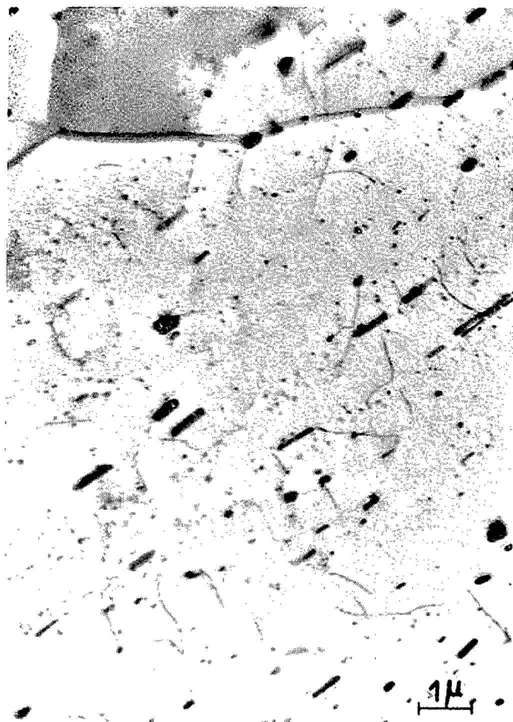
2



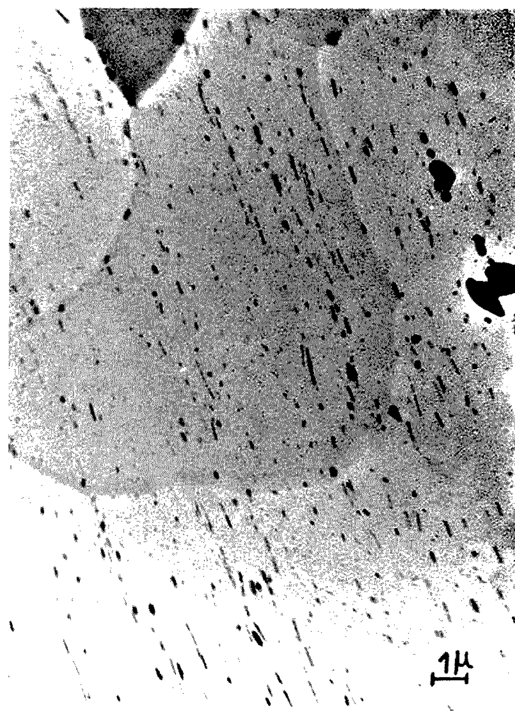
3 a



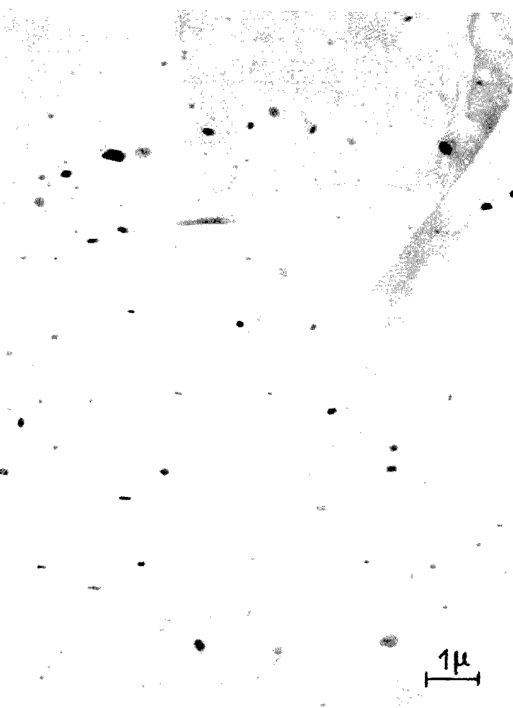
3 b



4



6



5



7

Ils se présentent sous forme de tôles de 4 mm d'épaisseur, à l'état T 4 (trempé-mûri), la mise en solution, assurée par maintien de 2 h à la température de 470°C, ayant été suivie d'une trempe à l'eau.

TECHNIQUES OPÉRATOIRES. — On a utilisé des éprouvettes de 6×4 mm de section, dont la longueur de 80 mm correspond au travers long de la tôle (*fig.* 1).

Les éprouvettes sont mises en flexion sur trois appuis, à l'aide d'un dispositif réglable par une vis.

La valeur de la contrainte à mi-longueur de la face tendue est dans chaque cas de 18,7 hbar.

Le milieu corrosif est une solution aqueuse de chlorure de sodium, contenant du bichromate de potassium, comme inhibiteur de la corrosion généralisée. La composition de la solution est la suivante : NaCl : 10 g; $K_2Cr_2O_7$: 20 g; eau : q. s. p. 1 l.

La température de la solution est maintenue à 24°C.

On a vérifié qu'en l'absence de contrainte, cette solution ne donne lieu à aucune corrosion visible après un mois d'immersion.

Avant les essais, les éprouvettes subissent un décapage de 30 mn dans la solution suivante : HF : 5 cm^3; HNO_3 : 50 cm^3; eau : q. s. p. 1 l.

La durée de l'essai de corrosion est fixée à 1000 h.

La solution est renouvelée deux fois par semaine et à chaque renouvellement, les éprouvettes sont brossées sous l'eau courante.

Les examens au microscope électronique en transmission portent sur des lames minces prélevées selon les faces 1 et 2 (*fig.* 1). Ces lames sont préparées par amincissement électrolytique à très basse température (— 80°C) dans un bain alcool méthylique-acide perchlorique à 6 % d'acide perchlorique. La tension d'électrolyse est fixée à 50 V.

RÉSULTATS. — La figure 2 montre l'état des éprouvettes après l'essai de corrosion. Seule celle en alliage I est corrodée.

Les faces tendues et comprimées sont également détériorées et la corrosion a un aspect feuilletant.

On a observé au microscope optique les trajets de la corrosion sur des coupes parallèles aux faces 1 et 2 de la tôle (*fig.* 3).

Sur la face 1, parallèle à la direction du laminage, la corrosion est à la fois feuilletante et intergranulaire (*fig.* 3 *a*), alors que sur la face 2 elle est *uniquement intergranulaire* (*fig.* 3 *b*).

Les examens au microscope électronique en transmission permettent d'expliquer ce phénomène. Ils révèlent en effet une différence importante de structure entre les deux faces.

La face 1 se caractérise par la présence de nombreuses particules en bâtonnets groupées en bandes plus ou moins régulières sensiblement paral-

lèles à la direction du laminage (*fig.* 4 et 6). La longueur des bâtonnets peut atteindre 1 μ.

Outre ces bâtonnets, on remarque la présence de précipités globuleux, mais très fins, disposés en alignements comme les bâtonnets.

En revanche, sur la face 2, on ne distingue pas d'orientation préférentielle des précipités (*fig.* 5).

En comparant par ailleurs la structure des deux alliages, on s'aperçoit que la densité des particules en bâtonnets diminue quand on passe de l'alliage I (*fig.* 6) à l'alliage II (*fig.* 7).

De l'ensemble de ces observations, il ressort que l'on peut attribuer à la présence des bâtonnets la moins bonne résistance à la corrosion de l'alliage I.

Les diagrammes de microdiffraction électronique ont permis d'identifier les particules en bâtonnets et les précipités globuleux fins. Un exemple de ces diagrammes est donné dans la figure 9. Il concerne les précipités repérés dans la figure 8.

Les particules en bâtonnets sont formées de la phase α-AlFeSi (à laquelle on donne parfois la formule $Al_{12}Fe_3Si$) et les précipités globuleux fins de la phase $Al_{18}Cr_2Mg_3$. Ces deux phases sont cubiques avec un paramètre de 12,55 Å pour la première et 14,55 Å pour la seconde.

En élevant la température de mise en solution, il est possible de dissoudre les particules en bâtonnets et de faire disparaître du même coup la sensibilité à la corrosion feuilletante. Les précipités $Al_{18}Cr_2Mg_3$ subsistent et deviennent même plus volumineux.

Ainsi, avec une durée de traitement de 2 h, il faut, pour homogénéiser les tôles du point de vue de la phase $Al_{12}Fe_3Si$, monter à 580°C pour l'alliage I et à 550°C pour l'alliage II.

On voit donc que, si la corrosion feuilletante vient se combiner à la corrosion sous tension, elle doit pouvoir accentuer les discordances observées selon que la contrainte exercée présente telle ou telle orientation par rapport aux directions caractéristiques de la tôle (*fig.* 1) : cette influence n'avait jusqu'ici pas été totalement élucidée [(5), (6)].

(*) Séance du 20 mars 1972.

(1) G. Bassi et H. Hug, *Revue suisse de l'Aluminium*, 15, 1965, p. 55.

(2) E. Mattsson, L. O. Gullman, L. Knutsson, R. Sundberg et B. Thundal, *Br. Corrosion J.*, 6, mars 1971, p. 73.

(3) W. Rosenkranz, *Metall.*, 15, (5), 1961, p. 425.

(4) J. Moulin, D. Adenis et A. Guilhaudis, *Revue de l'Aluminium*, n° 398, juillet-août 1971, p. 697.

(5) A. C. Fraker et A. W. Ruff, *Corrosion Science*, 10, n° 4, 1970, p. 191.

(6) G. M. Ugianski, L. P. Skolnick et S. W. Stiefel, *Corrosion-Nace*, 25, n° 2, 1969, p. 77.

S. T. C. A. N.,
8, *boulevard Victor*,
75-*Paris*, 15e.

MÉTALLURGIE. — *Détermination de l'orientation et du degré de perfection des trichites de cuivre par les diagrammes de Kossel.* Note (*) de MM. **Roger Cozic**, **Nguyen Man Hoat** et Mlle **Suzanne Offret**, transmise par M. Louis Néel.

Des trichites ont été observées par la méthode des diagrammes de Kossel; la fréquence de direction de croissance ⟨ 111 ⟩ est de l'ordre de 65 %; le degré de perfection et les déformations jusqu'à 5 % ont été également étudiées.

Les trichites de cuivre obtenues par réduction de l'iodure cuivreux [1], se présentent sous forme de barbes monocristallines de section rectangulaire le plus souvent, et dont les directions de croissance sont les axes ⟨ 100 ⟩, ⟨ 110 ⟩ ou ⟨ 111 ⟩.

L'étude des imperfections du réseau et de l'orientation des trichites demande une technique spéciale à cause de leur faible section (une vingtaine de microns en moyenne). En général on utilise une source de rayons X très fine, soit dans la méthode de Lang [2], soit dans la méthode de Laüe [3], soit encore la méthode du cristal tournant, utilisée pour l'étude de fibres employées dans les matériaux composites [4].

Nous proposons la méthode des diagrammes de Kossel pour l'étude des trichites.

Principe de la méthode. — Au moyen d'une microsonde de Castaing, on peut obtenir une source de rayons X divergente, monochromatique de faible dimension, le diamètre de la sonde étant inférieur au micron. L'interaction du faisceau d'électrons sur la surface de l'échantillon crée une source de rayons X dont le faisceau divergent donne lieu à deux diagrammes, l'un de réflexion, l'autre de transmission que l'on peut enregistrer sur film photographique [5], le faisceau réfléchi apparaissant en sombre et le faisceau transmis en clair. L'aspect de ces lignes donne des renseignements sur la perfection du réseau [6].

Cette propriété a été utilisée pour l'étude des trichites de cuivre. Les calculs montrent que l'utilisation de la radiation $K_{\alpha_{1,2}}$ du cuivre donne toutes les lignes de Kossel du cuivre, la résolution est inférieure à 10 secondes d'arc.

Des projections stéréographiques simples de types ⟨ 100 ⟩, ⟨ 110 ⟩, ⟨ 111 ⟩ du cuivre avec la radiation CuK_{α_1} ont été prévues pour identifier les diagrammes et indexer les lignes de Kossel. Le dispositif expérimental est analogue à celui réalisé par Peters et Ogilvie [7].

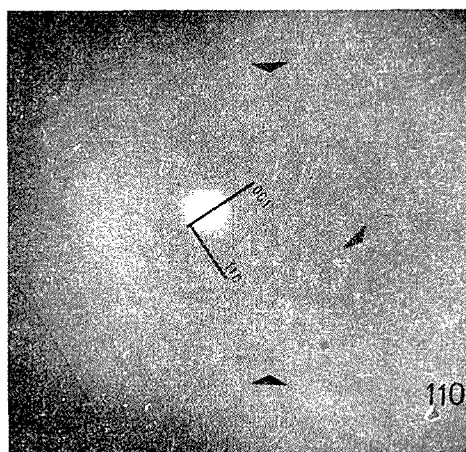
Détermination de l'axe de croissance des trichites. — Cet axe peut être déterminé par un seul diagramme de Kossel. On repère sur le

film la direction parallèle à la grande dimension de la trichite qui est aussi l'axe de croissance de celle-ci; en utilisant les projections stéréographiques citées ci-dessus, on arrive à identifier le diagramme de Kossel et l'axe de croissance de la trichite.

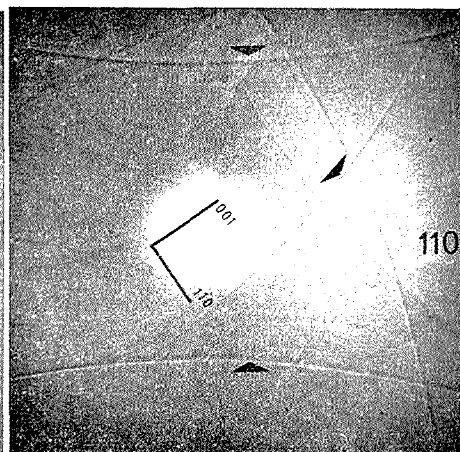
Le tableau ci-dessous donne la proportion des directions de croissance sur 20 trichites examinées.

Direction de croissance	⟨ 100 ⟩	⟨ 110 ⟩	⟨ 111 ⟩
Nombre	3	4	13
Fréquence (%)	15	20	65

Nous constatons que 90 % des diagrammes, correspondant aux faces latérales, sont des plans de type (110), les autres sont du type (100).



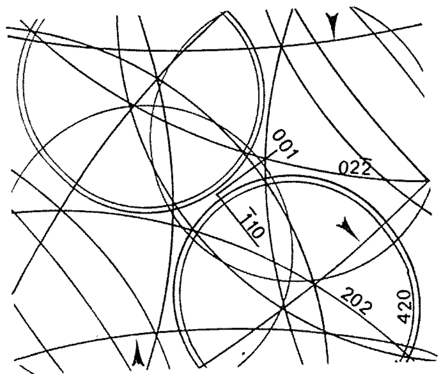
Photographie 1. — 0 %.



Photographie 2. — 5 %.

Perfection des trichites. — La photographie 1 montre la face latérale du type (110) d'une trichite de section rectangulaire 20×28 μ. La direction de croissance identifiée sur cette photographie est ⟨ 111 ⟩. Cette trichite n'ayant pas subi de traitement thermique présente un degré de perfection élevé; la séparation du doublet CuK_{α_1} et K_{α_2} est nette.

La photographie 2 montre l'évolution du diagramme par la position et l'intensité des lignes de Kossel après un allongement de 5 % par traction de la même trichite suivant son axe de croissance ⟨ 111 ⟩. Le taux de déformation est mesuré à l'aide du microscope incorporé à la microsonde. Les lignes de Kossel deviennent floues et s'épaississent; la distorsion du réseau se traduit par la séparation des lignes noires et blanches et la variation de leurs intensités. On note également des déplacements relatifs des points d'intersection des lignes de Kossel.



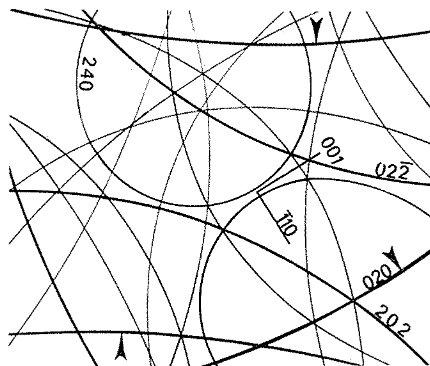


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Schéma de la photographie 1.
Trichite non déformée, plan (110).
Direction de croissance [111].

Fig. 2. — Schéma de la photographie 2.
Trichite déformée à 5 %, plan (110).
Direction de croissance [111].

Les flèches indiquent les lignes dont l'intensité est plus forte après la déformation.

En conclusion, cette technique permet l'étude des caractères spéciaux de la trichite comme la croissance, l'apparition de bandes de Lüders ainsi que la concentration de dislocations par déformation sous traction. Elle permet également l'étude de la variation des paramètres cristallins des trichites par sa précision, sa finesse et sa sensibilité aux déformations.

(*) Séance du 20 mars 1972.

(1) S. S. Brenner, *Acta Metall.*, 4, 1956, p. 62-74.
(2) H. J. Latière et R. Michaud, *Mém. scient. Rev. Métal.*, 54, 1968, p. 913.
(3) K. Lal, S. K. Perreva et A. R. Verma, *Phys. State Solidi*, (*a*), 3, 1970, p. 617.
(4) H. Bibring, J. P. Trottier, M. Rabinouitch et G. Seibel, *Mém. scient. Rev. Métal.*, 68, nº 1, 1971, p. 23-41.
(5) R. Castaing, *Thèse*, 1951 (Publ. O. N. E. R. A. nº 55).
(6) K. Lonsdale, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, 240, 1947, p. 219.
(7) E. T. Peters et R. E. Ogilvie, *Trans. Met. Soc. A. I. M. E.*, 233, 1965, p. 89.

École Nationale Supérieure de Mécanique,
3, rue du Maréchal-Joffre
44-Nantes,
Loire-Atlantique.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Synthèse et caractérisation d'un copolymère greffé cristallisable polyméthacrylate de propyle/polyoxyéthylène.* Note (*) de Mme **Annette Thierry** et M. **Antoine Skoulios**, présentée par M. Georges Champetier.

Par voie de polymérisation anionique et de trans-esterification, on a synthétisé un copolymère greffé, formé de chaînes de polyméthacrylate de propyle et portant des ramifications de polyoxyéthylène. Après l'avoir caractérisé et montré qu'il est bien homogène, tant en composition qu'en masse moléculaire, on a entrepris l'étude de la cristallisation de ses greffons.

Dans cette Note, nous exposerons les premiers résultats d'une étude de la synthèse et de la caractérisation d'un copolymère greffé cristallisable, dont les macromolécules sont formées d'une chaîne de polyméthacrylate de propyle (PMAP) — élastomère non cristallisable — et de quelques greffons de polyoxyéthylène (POE). Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une recherche dont le but est double. Il s'agit d'abord de vérifier que la notion de caractère amphipathique, définie à propos des savons et retrouvée pour les copolymères séquencés [1], peut également s'appliquer avec profit au cas des copolymères greffés. Il s'agit ensuite de voir comment se comportent les greffons de POE à l'égard de la cristallisation, et surtout du recuit, sachant qu'ils sont attachés à un tronc macromoléculaire inerte du point de vue de la cristallisation, mais parfaitement capable par ailleurs d'exercer des contraintes élastiques importantes.

Pour mener une telle étude structurale dans les meilleures conditions de simplicité, il est nécessaire, bien entendu, d'opérer avec un copolymère greffé homogène, et d'une architecture claire et facile à préciser. C'est pourquoi, dans le présent travail, nous avons choisi de procéder par voie de polymérisation anionique, de préparer dans un premier temps les homopolymères parents (PMAP et POE), de bien les caractériser et de les réunir enfin au sein des macromolécules recherchées.

Dans cette entreprise, la dernière étape est celle qui nous a créé le plus de problèmes. Nos tentatives de la franchir par trans-estérification directe (action du POE ω-hydroxylé sur le PMAP en solution dans un solvant soit polaire, soit non polaire) ou indirecte (emploi de l'ester tosylique du POE ω-hydroxylé) se sont révélées vaines. Pour y parvenir, nous avons dû fixer à l'extrémité des chaînes du polyéther une fonction alcoolate de potassium, très réactive. Cette méthode venait d'être utilisée également par Zilkha [2], mais dans des conditions expérimentales différentes des nôtres. En effet, cet auteur métallait à moitié un POE α, ω-dihydroxylé, pensant qu'il créerait ainsi une seule fonction alcoolate par chaîne macromoléculaire; alors que dans notre cas, nous avons préféré synthétiser de toutes pièces un POE véritablement monofonctionnel, afin

d'être sûrs que celui-ci nous conduirait en toute sécurité au copolymère greffé désiré, sans risques de réticulation ou de formation d'homopolyoxyéthylène, toujours difficile à éliminer. De plus, nous avons préféré mener toutes les réactions chimiques loin des impuretés, sous vide poussé.

Le mode opératoire que nous avons utilisé est le suivant. Nous préparions, en premier lieu, séparément, les deux homopolymères en solution dans le tétrahydrofuranne : le PMAP à — 78°C, par amorçage à l'aide du diphénylméthylsodium [3]; et le POE à température ordinaire, par amorçage avec du diphénylméthylpotassium. Nous évaporions, ensuite, complètement le solvant et le remplacions par du toluène très pur, grâce à une distillation par paroi froide. Nous mélangions, enfin, les deux solutions et portions la température à 110°C durant quelques heures. La réaction de greffage achevée, nous récupérions le produit par précipitation dans un large excès d'heptane, qui est à la fois un précipitant efficace du POE et un mauvais solvant du PMAP.

Un certain nombre d'observations permettent de conclure que le polymère obtenu est bien le copolymère greffé attendu et qu'il est de surcroît bien homogène [4]. En effet, grâce à la technique d'ultracentrifugation, *nous n'avons pu enregistrer qu'un pic unique, étroit et symétrique*, différent de ceux relatifs aux deux homopolymères parents. Cet argument très fort en faveur de l'homogénéité du produit est d'ailleurs renforcé par les résultats d'une étude que nous avons menée au moyen de la technique de fractionnement mise au point par Koessler et Polaček [5]. Les quelques trente fractions étroites, que nous avons recueillies à 34°C avec le couple benzène/isooctane, *avaient en effet toutes la composition chimique exacte* (67 ± 1 % de PMAP) que nous pouvions escompter d'après la quantité de réactifs utilisés dans la synthèse [6].

Au moyen des techniques classiques de la physicochimie macromoléculaire, nous avons essayé, dans une deuxième partie, de caractériser plus en détail le copolymère greffé, et de définir notamment la longueur des espèces qui le composent. Nous avons, tout d'abord, mesuré la masse moléculaire moyenne en nombre des chaînes de PMAP et de POE, en faisant usage des échantillons que nous avions pris soin de prélever au cours de la synthèse, avant la réaction de greffage. Pour le PMAP, nous nous sommes servis de l'osmométrie (solution dans le toluène, 30°C, « Mechrolab » 502) et, pour le POE, du dosage chimique des fonctions hydroxyle terminales [7]. Nous avons, ensuite, mesuré leur masse moléculaire moyenne en poids à l'aide de la diffusion de la lumière (solution dans la butanone pour le PMAP, et dans le méthanol pour le POE). Les résultats obtenus (tableau) témoignent de l'excellente homogénéité de ces deux espèces.

Quant au copolymère lui-même, nous nous sommes heurtés lors de sa caractérisation à d'importantes difficultés, dues essentiellement à la formation d'agrégats. C'est la raison pour laquelle, il nous a été impossible

de déterminer sa masse moléculaire moyenne en nombre autrement que par le calcul, en partant de ce que nous savions de sa composition chimique et de la longueur de ses chaînes. En opérant, par contre, à température élevée (62°C), nous avons réussi, grâce à l'emploi de la technique de diffusion de la lumière (solution méthanolique), à mesurer directement sa masse moléculaire moyenne en poids. Bien que fragmentaires (tableau), les données que nous avons recueillies nous permettent de constater l'homogénéité très satisfaisante du produit.

TABLEAU

	M_n	M_w	$\frac{M_w}{M_n}$
POE	12 300	13 400	1,09
PMAP	110 000	115 000	1,05
Copolymère	172 000	240 000	1,35

Dans la dernière partie de ce travail, nous voudrions présenter quelques résultats préliminaires de l'étude structurale que nous menons actuellement avec ce polymère. L'emploi, tout d'abord, de la technique classique de diffraction des rayons X aux grands angles de Bragg révèle que, malgré leur fixation massive sur une même chaîne macromoléculaire, les chaînes de POE disposent d'une liberté considérable, puisqu'elles sont capables de cristalliser ou de fondre suivant la température du milieu. En essayant ensuite, grâce à la diffraction des rayons X aux petits angles de Bragg, d'avoir des informations sur la structure du système à l'échelle des macromolécules, nous avons pu constater que celle-ci correspond, comme c'est généralement le cas des polymères semi-cristallins ([8]), à une structure lamellaire, formée de l'empilement alterné de couches de polymère cristallin ou amorphe. Il convient toutefois de noter que cette organisation n'est pas parfaite, et qu'elle est particulièrement mal définie pour des échantillons qui n'ont pas subi au préalable le traitement thermique approprié. Observés au microscope en lumière polarisée, les échantillons manifestent une biréfringence optique spontanée, mais qui diffère sensiblement de celle, sphérolithique, observée d'ordinaire avec les polymères cristallins.

Le fait même que les greffons de POE cristallisent démontre clairement que le polymère est doué d'un caractère amphipathique certain : le squelette méthacrylique et les chaînes de POE sont, en effet, capables de ségreger et de conserver leurs traits particuliers. Pour renforcer ce point, nous avons étudié le comportement du copolymère en présence d'un solvant préférentiel du POE : le méthanol. C'est ainsi que nous avons pu observer la formation de gels homogènes, translucides et fortement biréfringents. De plus, ces gels possèdent une structure lamellaire particulièrement bien développée, analogue à celle qu'on a observée, il y

a quelques années, avec un copolymère séquencé polystyrène/polyoxyéthylène gonflé d'éthylbenzène ([1]). L'épaisseur des feuillets, telle qu'on peut la mesurer par dépouillement des clichés de rayons X, est de 370 Å pour un gel contenant 25 % de solvant.

(*) Séance du 10 avril 1972.

([1]) A. Skoulios et G. Finaz, *J. Chim. phys.*, 59, 1962, p. 473.
([2]) M. A. Twaih, M. Taham et A. Zilkha, *J. Pol. Sc.*, A 1, 7, 1969, p. 2469.
([3]) H. Ailhaud, Y. Gallot et A. Skoulios, *Makromolekulare Chem.*, 140, 1970, p. 179.
([4]) En toute rigueur, pour se prononcer définitivement sur ce dernier point, il faut vérifier, en outre, que le PMAP et le POE ne se dégradent pas durant la réaction de greffage.
([5]) J. Polacek, L. Schultz et I. Koessler, *J. Pol. Sc.*, C 16, 1967, p. 1327.
([6]) La détermination de la composition chimique des fractions a été effectuée, en collaboration avec Mme Monique Galin, à l'aide de la pyrolyse éclair et de la chromatographie en phase vapeur.
([7]) J. C. Galin, P. Rempp et J. Parrod, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5558.
([8]) J. P. Arlie, P. Spegt et A. Skoulios, *Makromolekulare Chem.*, 104, 1967, p. 212.

Centre de Recherches sur les Macromolécules,
6, rue Boussingault,
67-Strasbourg,
Bas-Rhin.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude spectroscopique de l'inhibition des flammes d'acétylène-oxygène sous pression réduite par le chlorure d'hydrogène.* Note (*) de MM. **Mohamad Panah**, **Henry Mellottee** et **Ralph Delbourgo**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'influence du chlorure d'hydrogène introduit dans des flammes d'acétylène et d'oxygène à basse pression en présence d'une décharge électrique est très visible sur les spectres des bandes CH, CO et OH et sur l'intensité des raies atomiques. Elle peut être interprétée par une inhibition de la combustion propre de l'acétylène et par une promotion de la combustion parallèle de l'hydrogène, produit à partir de C_2H_2 et de HCl.

On sait que le chlorure d'hydrogène est généralement considéré comme un inhibiteur de la combustion des hydrocarbures, diminuant les vitesses de réaction et déplaçant les limites d'inflammabilité vers les plus fortes concentrations en hydrocarbure [(1), (2)]. Nous avons donné récemment (3) les conditions expérimentales qui nous ont permis de définir sous des pressions de quelques torrs des conditions particulières d'inflammabilité où la sensibilité aux additifs des flammes obtenues se trouvait accrue. Nous donnons ici les résultats spectrographiques liés à l'addition de chlorure d'hydrogène à des flammes d'acétylène et d'oxygène.

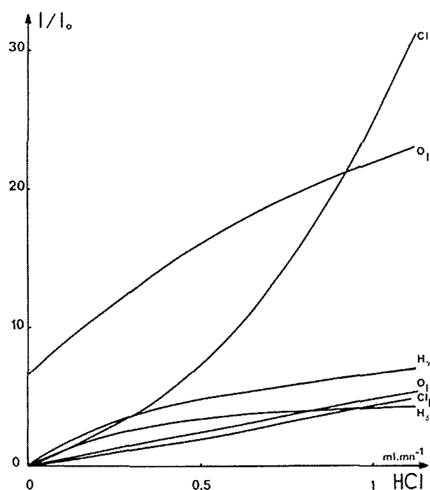


Fig. 1

Pour des compositions de mélanges acétylène-oxygène proches des limites ainsi définies et telles que $(C_2H_2)/(O_2)$ soit compris entre $1{,}5.10^{-2}$ et $2{,}5.10^{-2}$, nous avons étudié l'influence du chlorure d'hydrogène sur

ces flammes, en présence d'une décharge électrique (3,2 kVA). Les quantités de chlorure d'hydrogène introduites sont telles que $(HCl)/(C_2H_2)$ est compris entre 0 et 1.

Un spectrographe à plaque photographique dont l'axe optique coïncide avec l'axe longitudinal de la rampe à décharge de notre appareil enregistre les spectres des atomes libres et radicaux intervenant dans les flammes que nous avons étudiées, entre 4 530 et 2 800 Å.

Alors que peu de raies atomiques apparaissent en absence de HCl (O_I à 4 368,30 et 3 948 Å, H_δ à 4101,9 Å), de très nombreuses raies

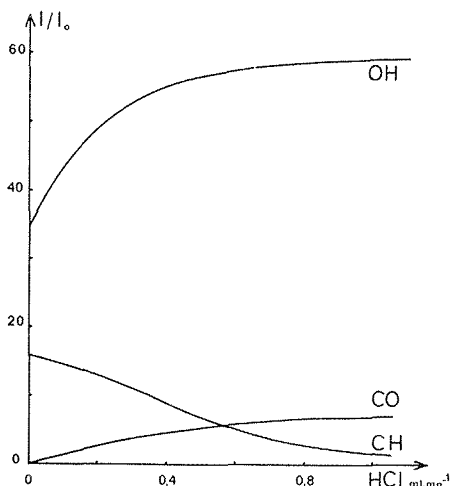


Fig. 2

de Cl_I, O_I et O_{II}, H_γ et H_δ sont visibles quand HCl est présent, et s'intensifient quand le taux de HCl dans le mélange réactionnel augmente.

A titre d'exemple, nous avons représenté sur la figure 1 l'évolution des intensités relatives de certaines raies atomiques importantes en fonction de la quantité introduite de HCl, pour $(C_2H_2)/(O_2) = 2,41.10^{-2}$.

L'intensité des bandes de radicaux est, elle aussi, modifiée par l'introduction de HCl. Elle croît, dans le cas de OH, rapidement jusqu'à $(HCl)/(C_2H_2) = 0,5$ puis plus lentement ensuite. L'intensité de CO, très faible en absence d'HCl, croît légèrement quand HCl est introduit. Une évolution dans le même sens est observée pour C_2. Quant à CH, son intensité décroît jusqu'à $(HCl)/(C_2H_2) = 0,8$, puis reste à peu près constante. La figure 2 représente l'évolution de ces intensités relatives, mesurées sur certaines raies particulières, pour $(C_2H_2)/(O_2) = 2,41.10^{-2}$. Nous avons déduit de ces intensités relatives des bandes radicalaires l'évolution de la température de rotation du radical CH, mesurée sur la branche R de la bande 4 300 Å, en fonction du taux de HCl dans le mélange réactionnel.

Pour les différentes pressions envisagées, et pour les différents rapports $(C_2H_2)/(O_2)$, l'introduction de chlorure d'hydrogène fait apparaître une double distribution des températures de rotation, une distribution de basse température pour les nombres quantiques les plus faibles (N = 3 à 8), une distribution de haute température pour les nombres quantiques les plus élevés (N = 9 à 13). La valeur de la haute température est particulièrement modifiée par les variations de composition du mélange réactionnel. La figure 3 propose un exemple de la perturbation causée par l'introduction de HCl quand $(C_2H_2)/(O_2) = 2{,}41 . 10^{-2}$ et $(HCl)/(C_2H_2) = 0{,}3$.

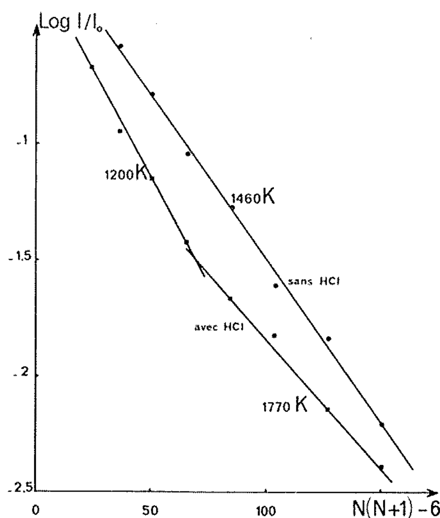


Fig. 3

L'explication la plus généralement retenue consiste à envisager la superposition de deux mécanismes réactionnels différents ayant lieu dans le cœur et dans le panache de la flamme [4].

En présence de la décharge électrique, le milieu réactionnel est riche en oxygène atomique. La réaction de combustion du chlorure d'hydrogène



(1) $$HCl + O \rightarrow OH + Cl$$

est alors en compétition avec les réactions de combustion de l'acétylène et en particulier



(2) $$C_2H_2 + O \rightarrow C_2H + OH$$



(3) $$C_2H + O \rightarrow CH + CO$$



(4) $$CH + O \rightarrow CO + H$$

Parallèlement, l'équilibre formé par les réactions



(5) et (5') $$HCl + H \rightleftharpoons H_2 + Cl$$

est déplacé par l'addition de quantités croissantes de HCl vers la production d'hydrogène moléculaire, donc vers la libération de l'hydrogène contenu dans HCl. Cet hydrogène supplémentaire renforce donc les réactions de combustion de l'hydrogène provenant de la pyrolyse ou de la combustion de C_2H_2 :



(6) $$H_2 + O \rightarrow OH + H$$

et



(7) $$H + O_2 \rightarrow OH + O$$

L'introduction de HCl se traduit donc, d'une part par une inhibition de la combustion de l'acétylène due à la combustion du chlorure d'hydrogène, d'autre part par une promotion de la combustion de l'hydrogène : ce double phénomène explique l'apparition de la double distribution de températures, de même que l'inhibition de la combustion de l'acétylène, et la baisse de température qui en résulte, explique la décroissance de l'intensité des bandes CH. Par contre, l'importance accrue des réactions (1), (6) et (7) a pour conséquence une production plus grande des radicaux OH. Les atomes de chlore, libérés des molécules HCl par (1) et (5), voient aussi leur production favorisée quand le taux de HCl augmente. Quant à l'évolution de l'intensité des raies O_{II}, elle est encore difficile à interpréter faute de mesures précises de l'ionisation dans nos flammes.

Nos résultats expérimentaux corroborent ces divers effets, déduits principalement de la compétition entre deux mécanismes de combustion, celui de C_2H_2 et celui de l'hydrogène. Des vérifications plus approfondies devraient permettre de confirmer cette compétition, liée au cadre expérimental de nos observations.

(*) Séance du 27 mars 1972.

(1) C. P. Fenimore et G. W. Jones, *Comb. Flame*, 7, 1963, p. 323.
(2) D. E. Hoare et A. D. Walsh, 5e *Int. Symp. on Combustion*, Reinhold Publ. Corp., New-York, 1955, p. 467.
(3) M. Panah, H. Mellottée et R. Delbourgo, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 598.
(4) H. P. Broida et D. F. Heath, *J. Chem. Phys.*, 26 (2), 1957, p. 223.

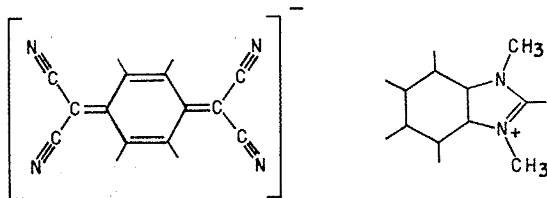
C. N. R. S.-Centre de Recherches sur la Chimie de la Combustion et des Hautes Températures, 45-Orléans-la-Source, Loiret.

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline et moléculaire du complexe tétracyanoquinodiméthane, méthyl,* N-*méthyl, benzimidazolium,* $(TCNQ)^-$, $(Me, N\text{-}Me, Bz)^+$. Note (*) de MM. **Daniel Chasseau**, **Jacques Gaultier** et **Christian Hauw**, présentée par M. Jean Wyart.

Le tétracyanoquinodiméthane forme avec les amines hétérocycliques des complexes cristallisés présentant d'intéressantes propriétés conductrices. Les résistivités électriques de certains échantillons pulvérulents ont des valeurs proches de celles des semi-conducteurs classiques [(1), (2)]; mesurées selon les directions principales de cristaux de grandes dimensions, elles révèlent, en même temps qu'une forte anisotropie, des valeurs exceptionnellement faibles dans une ou deux de ces directions (3).

Pour expliquer cette anisotropie ainsi que certaines variations de la conductivité, variation considérable si la stœchiométrie est modifiée ($\rho = 10^{10}\ \Omega.\text{cm}$ si la stœchiométrie est 1-1, $\rho \simeq$ quelques $\Omega.\text{cm}$ si elle est 2-1), variation plus faible si la modification affecte la nature du cation ou les conditions de température, l'analyse radiocristallographique systématique des complexes de transfert de charge du TCNQ avec les dérivés du benzimidazole, du benzothiazole, de l'acridine et du phénanthrène a été entreprise.

L'analyse présentée ici est celle du complexe méthyl, N-méthyl, benzimidazolium, $(TCNQ)^-$.



La préparation a été réalisée au laboratoire de Chimie industrielle de la Faculté des Sciences de Nancy. Les cristaux d'aspect noir brillant ont été obtenus par évaporation d'une solution du complexe dans l'acétonitrile (2). La mesure des intensités des taches de diffraction a été faite sur diffractomètre automatique « Siemens ». Les paramètres de la maille triclinique sont :

$$a = 8{,}726 \pm 0{,}005\ \text{Å}, \quad \alpha = 88{,}39 \pm 0{,}03^\circ,$$
$$b = 13{,}266 \pm 0{,}005\ \text{Å}, \quad \beta = 100{,}23 \pm 0{,}03^\circ,$$
$$c = 7{,}870 \pm 0{,}005\ \text{Å}, \quad \gamma = 93{,}83 \pm 0{,}03^\circ.$$

Le groupe est P 1; la densité, calculée à partir de cette maille contenant deux groupes TCNQ benzimidazolium, est $1{,}303\ \text{g.cm}^{-3}$.

La stéréochimie de l'ion $TCNQ^-$, peu différente de celle déjà observée par d'autres auteurs, est remarquable par la régularité des longueurs de liaison (*fig.* 1). Toutefois une faible déformation bateau du cycle carboné doit être notée ainsi qu'une rotation non négligeable des groupes C—$(C\equiv N)_2$ autour des liaisons C (1)—C (7) et C (4)—C (8).

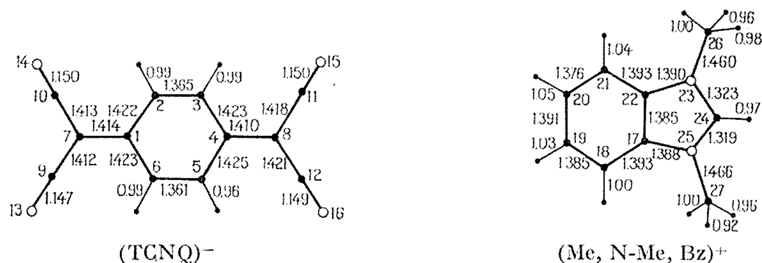


Fig. 1. — Distances interatomiques.

Le cation benzimidazolium n'a pas dans le cristal la conformation correspondant à la formule proposée ci-dessus mais une conformation plus symétrique selon laquelle les deux liaisons contiguës C (24)—C (23) et C (24)—C (25) ont un caractère intermédiaire équivalent (*fig.* 1).

Coordonnées atomiques et paramètres d'agitation thermique (R = 0,042)

	x	y	z	β_{11} ($\times 10^4$)	β_{22}	β_{33}	β_{23}	β_{13}	β_{12}
C (1).....	0,7140	0,3379	0,0413	96	39	112	3	29	13
C (2).....	0,7798	0,4336	0,1036	85	43	134	5	28	— 2
C (3).....	0,6962	0,4973	0,1792	98	37	128	— 14	19	— 5
C (4).....	0,5397	0,4705	0,1990	99	36	103	— 1	23	8
C (5).....	0,4727	0,3754	0,1331	90	38	136	— 4	49	— 3
C (6).....	0,5563	0,3121	0,0577	100	35	139	— 13	47	— 4
C (7).....	0,8015	0,2690	—0,0293	97	43	137	— 9	40	18
C (8).....	0,4531	0,5344	0,2803	106	38	121	— 12	36	10
C (9).....	0,7342	0,1755	—0,0970	107	51	195	— 37	64	36
C (10)....	0,9611	0,2875	—0,0387	112	49	155	— 8	46	27
C (11) ...	0,5159	0,6289	0,3500	123	47	133	— 21	34	24
C (12)....	0,3006	0,5036	0,3090	123	41	138	— 26	63	25
N (13)...	0,6822	0,0997	—0,1549	163	61	139	—138	82	14
N (14)...	1,0913	0,2981	—0,0483	115	76	286	— 12	93	14
N (15)...	0,5650	0,7053	0,4087	200	55	223	— 77	15	— 3
N (16)...	0,1787	0,4770	0,3348	138	62	235	— 38	137	9
C (17)....	0,1332	0,8686	0,6290	127	64	137	17	28	22
C (18)....	0,2799	0,9150	0,6224	125	110	204	28	52	16
C (19)....	0,3071	1,0121	0,6860	160	115	244	21	0	—100
C (20)....	0,1945	1,0612	0,7507	200	77	218	— 17	4	— 68
C (21)....	0,0493	1,0157	0,7579	170	53	175	— 17	18	— 15
C (22)....	0,0220	0,9177	0,6952	122	48	130	+ 4	21	3
N (23)...	—0,1094	0,8512	0,6813	112	36	149	— 13	63	3
C (24)....	—0,0777	0,7673	0,6111	163	45	162	— 9	56	7
N (25)...	0,0654	0,7742	0,5773	143	48	126	— 5	52	50
C (26)....	—0,2556	0,8687	0,7381	139	61	256	— 26	132	11
C (27)....	0,1376	0,6951	0,4984	260	80	176	— 7	129	136

Les ions $(TCNQ)^-$ centrosymétriques, associés par paires, se recouvrent de manière à ce que chaque cycle carboné soit superposé à une liaison C=C (*fig.* 2). La distance des plans de 3,07 Å est exceptionnellement courte, beaucoup plus que celles observées dans les complexes analogues

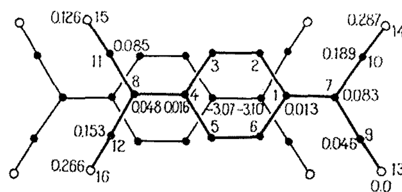


Fig. 2. — Mode de recouvrement de la paire d'ions $(TCNQ)^-$.

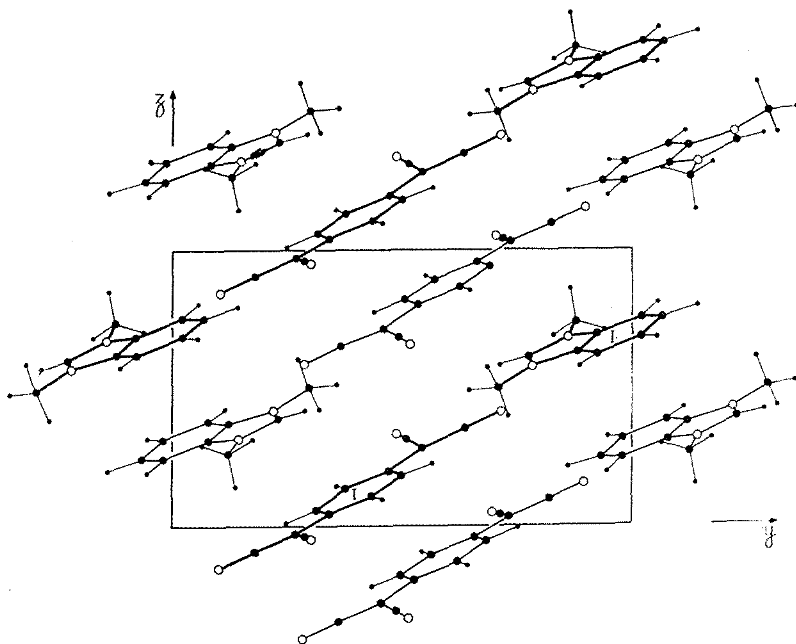


Fig. 3. — Projection parallèlement à x sur (z O y).

[3,26 Å avec le cation N-méthyl-phénazinium [4], 3,15 Å avec le cation rubidium [5]]. Les paires ainsi créées ne sont pas superposées (*fig.* 3).

Les groupes $(Me, N\text{-}Me, Bz)^+$ s'associent également en paires, les distances entre plans phényle sont ici 3,50 Å ; les plans cationiques sont parallèles à ceux de l'ion $(TCNQ)^-$ et légèrement décalés (0,16 Å). Aucun contact particulièrement court n'est à signaler entre groupes cationique et anionique.

Cette première étude attire l'attention sur la différence fondamentale d'organisation des ions $(TCNQ)^-$ dans ce type de complexes faiblement conducteurs et dans certains complexes semi-conducteurs déjà connus : dans ce premier cas, les ions $(TCNQ)^-$ s'organisent en paires indépendantes; dans le deuxième cas, ils s'empilent régulièrement en colonnes, le mode de recouvrement étant identique dans les deux cas. Elle attire l'attention également sur le rôle du cation dans l'interaction remarquable entre groupements $(TCNQ)^-$.

(*) Séance du 27 mars 1972.

(1) P. Dupuis et J. Néel, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 688.
(2) P. Dupuis et J. Néel, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 777.
(3) P. Dupuis et J. Néel, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1297.
(4) C. Fritchie, *Acta Cryst.*, 20, 1966, p. 892.
(5) A. Hockstra, T. Spoelder et A. Vos, *Acta Cryst.*, B, 28, 1972, p. 14.

Laboratoire de Cristallographie
et de Physique cristalline
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences
de Bordeaux-Talence,
351, cours de la Libération,
33-Talence, Gironde.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Réduction catalytique de l'eau dans le tétrahydrofuranne en présence de dichlorotitanocène.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Marchon** et **Antonio Barbosa**, présentée par M. Gaston Charlot.

Le dosage conductimétrique du dichlorotitanocène par le naphtalène sodium dans le tétrahydrofuranne met en évidence la réduction catalytique de l'eau résiduelle par le monochlorotitanocène.

L'addition d'un réducteur énergique à une solution de dichlorotitanocène dans le tétrahydrofuranne ou le diméthoxyéthane provoque l'apparition d'une espèce capable de catalyser la réduction de l'azote en ammoniac dans les conditions ambiantes [(1) à (3)]. Van Tamelen (3) et Brintzinger (6) ont montré que cette espèce est le titanocène, qui fixerait par coordination l'azote moléculaire. La nature du complexe n'est pas encore établie avec certitude [(6), (7)], et ses propriétés chimiques sont inconnues.

Henrici-Olivé et Olivé (4) ont tenté d'élucider le mécanisme de ce processus en mesurant la conductivité d'une solution de dichlorotitanocène $Cp_2Ti^{IV}Cl_2$ dans le tétrahydrofuranne au cours de l'addition d'une solution de naphtalène sodium $Na^+Np^{\dot{-}}$. Ils interprètent leurs résultats expérimentaux en supposant (*fig.* 1) qu'un composé ionisé du titane (I) est formé, qui attaque le solvant pour donner un complexe binucléaire du titane (III). Selon ces auteurs, l'espèce fixant l'azote moléculaire serait l'hydrure binucléaire de valence mixte désigné ci-dessous par C.

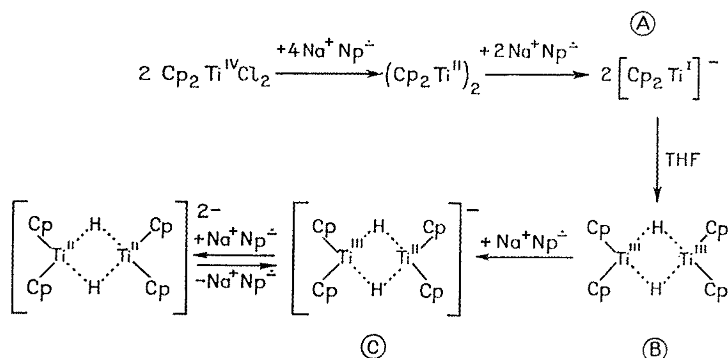


Fig. 1. — Réactions d'oxydoréduction du dichlorotitanocène $Cp_2Ti^{IV}Cl_2$ dans le tétrahydrofuranne selon Henrici-Olivé et Olivé (4).

Van Tamelen (7) a mis en doute cette interprétation, sans pour autant proposer d'explication cohérente des résultats expérimentaux obtenus par Henrici-Olivé et Olivé. Dans cette Note, nous montrons que ces résultats peuvent s'expliquer en supposant que l'eau résiduelle contenue dans le

tétrahydrofuranne est réduite selon un processus catalytique par le monochlorotitanocène.

Résultats et discussion. — Sur les figures 2 et 3, on a représenté en pointillés les courbes de dosage conductimétrique obtenues avec deux solutions de $Cp_2Ti^{IV}Cl_2$ de même concentration (10^{-2} M), mais ayant des teneurs différentes en eau résiduelle : $|H_2O| = 1{,}2.10^{-2}$ M (*fig.* 2) et $|H_2O| = 2{,}5.10^{-2}$ M (*fig.* 3).

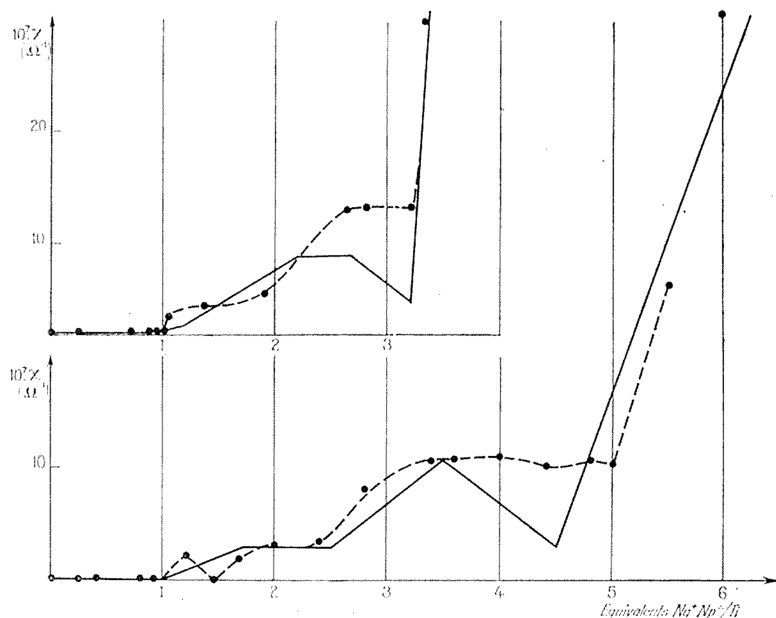


Fig. 2 et 3. — Dosage conductimétrique du dichlorotitanocène par le naphtalène sodium dans le tétrahydrofuranne.

En haut (*fig.* 2) : $|Cp_2Ti^{IV}Cl_2| = 10^{-2}$ M; $|H_2O| = 1{,}2.10^{-2}$ M.
En bas (*fig.* 3) : $|Cp_2Ti^{IV}Cl_2| = 10^{-2}$ M; $|H_2O| = 2{,}5.10^{-2}$ M.
——— courbes théoriques; — — — courbes expérimentales.

On constate évidemment que le point équivalent dépend de la concentration de l'eau résiduelle. Dans le premier cas, ce n'est qu'après environ 3,2 équiv que l'addition de Na^+Np^- n'est plus suivie d'aucune réaction chimique. Pour obtenir le même résultat, il faut environ 5 équiv de Na^+Np^- dans le second cas. Or, on sait que le titanocène Cp_2Ti^{II} constitue le stade ultime de réduction de $Cp_2Ti^{IV}Cl_2$ dans le tétrahydrofuranne ([8]). Il faut deux équivalents pour le former quantitativement; le supplément de naphtalène sodium est donc utilisé pour réduire l'eau résiduelle en hydrogène.

Si les réactions étaient également rapides, l'ordre normal serait de réduire successivement l'eau, puis le dichlorotitanocène selon les réactions (1)-(3) :



(1) $H_2O + Na^+Np^{\dot{-}} \rightarrow Na^+OH^- + 1/2\ Np + 1/2\ NpH_2$,



(2) $Cp_2Ti^{IV}Cl_2 + Na^+Np^{\dot{-}} \rightarrow Cp_2Ti^{III}Cl + NaCl\downarrow + Np$,

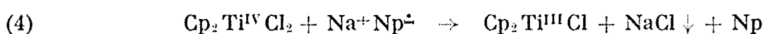


(3) $Cp_2Ti^{III}Cl + Na^+Np^{\dot{-}} \rightarrow Cp_2Ti^{II} + NaCl\downarrow + Np$.

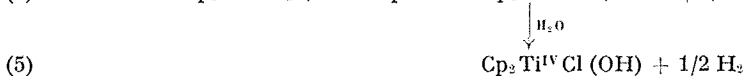
La soude étant assez soluble dans le tétrahydrofuranne ($s \simeq 7.10^{-3}$ M), la conductivité croîtrait alors dès le début du dosage, puis atteindrait une valeur stationnaire lorsque la solubilité serait atteinte [équation (1)]. La formation ultérieure d'espèces non ioniques et de chlorure de sodium insoluble [équations (2) et (3)] ne modifierait pas la valeur de la conductivité jusqu'au point équivalent.

Comme l'indiquaient déjà Henrici-Olivé et Olivé, on n'observe au contraire aucune variation de conductivité pendant l'addition du premier équivalent, et l'on assiste immédiatement après à la formation d'espèces ionisées. Nous interprétons ce phénomène par l'apparition de monochlorotitanocène, suivie de la réduction catalytique de l'eau résiduelle par celui-ci. La précipitation de la soude, puis la formation d'espèces complexes du titane (III), expliqueraient les divers accidents de la courbe de dosage. Ainsi, dans le cas de la figure 3, les réactions (4) à (8) se produiraient-elles successivement :

1° *de 0 à 1 équiv* :



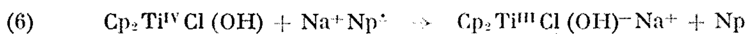
(4) $Cp_2Ti^{IV}Cl_2 + Na^+Np^{\dot{-}} \rightarrow Cp_2Ti^{III}Cl + NaCl\downarrow + Np$



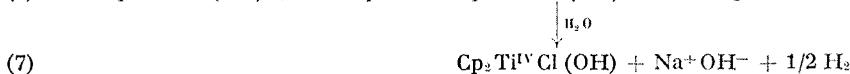
$\downarrow H_2O$

(5) $Cp_2Ti^{IV}Cl(OH) + 1/2\ H_2$

2° *de 1 à 1,7 équiv* :



(6) $Cp_2Ti^{IV}Cl(OH) + Na^+Np^{\dot{-}} \rightarrow Cp_2Ti^{III}Cl(OH)^-Na^+ + Np$



$\downarrow H_2O$

(7) $Cp_2Ti^{IV}Cl(OH) + Na^+OH^- + 1/2\ H_2$

La solubilité de la soude ($s \simeq 7.10^{-3}$ M) est atteinte après 1,7 équiv;

3° *de 1,7 à 2,5 équiv* :

Mêmes réactions, mais la soude précipite au cours de la réaction (7);

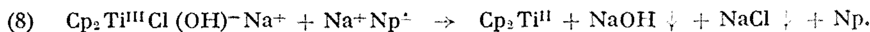
4° *de 2,5 à 3,5 équiv* :



(6) $Cp_2Ti^{IV}Cl(OH) + Na^+Np^{\dot{-}} \rightarrow Cp_2Ti^{III}Cl(OH)^-Na^+ + Np$.

Toute l'eau résiduelle a été consommée, et la réaction secondaire (7) ne se produit plus;

5° *de 3,5 à 4,5 équiv* :



(8) $Cp_2Ti^{III}Cl(OH)^-Na^+ + Na^+Np^{\dot{-}} \rightarrow Cp_2Ti^{II} + NaOH\downarrow + NaCl\downarrow + Np$.

La courbe de dosage correspondant à ce schéma a été représentée en traits pleins sur la figure 3. On voit que cette interprétation rend bien compte des phénomènes observés jusqu'à 3,5 équiv, et qu'il n'est pas nécessaire d'invoquer la formation d'hypothétiques espèces telles que A, B et C (*fig.* 1) pour expliquer nos résultats ni ceux de Henrici-Olivé et Olivé. Toutefois, la raison pour laquelle la conductivité ne décroît pas au cours du dernier équivalent n'a pas été élucidée. On pourrait invoquer la lenteur de la réaction (8).

Selon l'interprétation que nous venons de proposer, l'espèce paramagnétique qui apparaît au cours du dosage [4], et dont le spectre R. P. E. indique qu'elle possède deux atomes d'hydrogène équivalents, serait un complexe de formule $Cp_2Ti^{III}(OH)_2^-Na^+$. Cet hydroxyde, auquel Henrici-Olivé et Olivé attribuent arbitrairement la structure d'un hydrure C (*fig.* 1), se formerait lentement selon la réaction



(9) $$Cp_2Ti^{III}Cl(OH)^-Na^+ + NaOH\downarrow \rightarrow Cp_2Ti^{III}(OH)_2^-Na^+ + NaCl\downarrow$$

La caractérisation de ce complexe est en cours.

(*) Séance du 27 mars 1972.

(1) M. E. Volpin et V. B. Shur, *Nature*, 209, 1966, p. 1236.
(2) H. Brintzinger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 4305.
(3) E. Bayer et V. Schurig, *Chem. Ber.*, 102, 1969, p. 3378.
(4) G. Henrici-Olivé et S. Olivé, *Angew. Chem. Intern. Edit. English*, 8, 1969, p. 650.
(5) E. E. Van Tamelen, *Accounts Chem. Res.*, 3, 1970, p. 361.
(6) R. H. Marvich et H. H. Brintzinger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 2046.
(7) E. E. Van Tamelen, D. Seeley, S. Schneller, H. Rudler et W. Cretney, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 5251.
(8) R. G. Doisneau et J. C. Marchon, *J. Electroanal. Chem.*, 30, 1971, p. 487.

Laboratoire de Chimie analytique,
associé au C. N. R. S.,
Université de Paris VI,
10, rue Vauquelin,
75-Paris, 5e.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur de nouveaux borates hydratés de lithium*, Note (*) de M. **Ali Benhassaïne**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude de l'isotherme 100°C a mis en évidence deux nouveaux borates de lithium : le pentaborate dibasique heptahydraté et le monoborate dibasique monohydraté. Le premier participe à des équilibres stables, le second est entièrement métastable.

Les diborates qui apparaissent dans les équilibres liquide-solide à 100°C sont le tri et le dihydrate et non le tétrahydrate. Le monoborate monohydraté et la lithine anhydre peuvent aussi se manifester.

Le système ternaire B_2O_3-Li_2O-H_2O a déjà fait l'objet d'études détaillées [(1), (2), (3)]. D'après le travail le plus récent (3), un nombre restreint de phases intervient dans les équilibres liquide-solide. Outre l'acide borique et la lithine monohydratée, l'isotherme 100°C ne montre que trois phases salines : le pentaborate décahydraté, le diborate tétrahydraté, le monoborate à 4 molécules d'eau. Cependant l'examen des autres systèmes ternaires B_2O_3-M_2O-H_2O [(4) à (6)] fait apparaître un nombre plus important de phases.

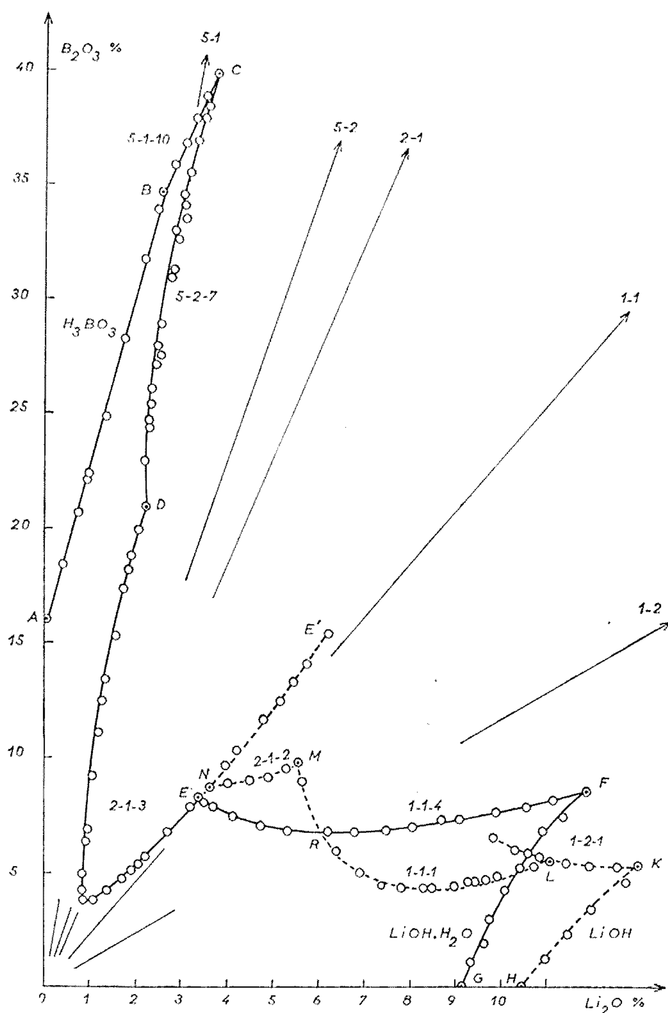
Il y avait donc intérêt à reprendre l'étude de l'isotherme 100°C du système ternaire B_2O_3-Li_2O-H_2O. Les mesures ont été réalisées dans des jaquettes thermostatiques aménagées pour permettre une agitation magnétique des mélanges. L'identification des phases solides a été effectuée par les méthodes des « restes » et des « ensembles » et par l'examen radiocristallographique. L'analyse thermogravimétrique a contribué à confirmer le degré d'hydratation des composés.

La figure présente les résultats obtenus. L'isotherme 100°C comporte dix branches.

Après la courbe AB qui concerne l'acide borique, c'est le pentaborate de lithium décahydraté (5.1.10) qui se manifeste en BC avec une solubilité congruente.

La courbe CD est le lieu des solutions saturées en pentaborate dibasique heptahydraté $5\,B_2O_3.2\,Li_2O.7\,H_2O$ (5.2.7 comme l'ezcurrite : $5\,B_2O_3.2\,Na_2O.7\,H_2O$). La méthode des « restes » et des « ensembles » a permis de déterminer sans ambiguité sa composition. La déshydratation, suivie à la thermobalance commence à 120°C et marque un arrêt à 160°C pour la composition $5\,H_2O$. Puis un second départ d'eau s'effectue à partir de 220°C et conduit au composé anhydre. C'est la première fois que le pentaborate dibasique hydraté de lithium est mis en évidence et qu'il participe aux équilibres liquide-solide. Sa solubilité est nettement non congruente. Le diagramme de poudres qui identifie cette phase a été difficile à obtenir. Les restes humides, refroidis à la température ordinaire montrent les raies du diborate. Cependant si les restes sont séchés longuement à 100°C, on obtient un diagramme nouveau, peu souillé en raies du dibo-

rate. Des essais pour obtenir le diagramme X du pentaborate dibasique pentahydraté (équivalent aux sels d'Auger : $5\,B_2O_3 . 2\,M_2O . 5\,H_2O$) se sont révélés inefficaces.



La branche DE est relative au diborate trihydraté stable (2-1-3) qui présente une solubilité congruente. Il se maintient facilement à l'état métastable le long de la courbe EE'. L'importance de la branche DE' permet l'application de la méthode des « restes »; les droites solution-reste obtenues convergent vers le point figuratif du trihydrate et non du tétrahydrate. L'analyse thermogravimétrique, effectuée sur des restes humides, marque un départ d'eau, dès la température ordinaire; à 60°C un palier apparaît pour la composition $3\,H_2O$. Vers 180°C la déshydratation reprend

pour aboutir au diborate anhydre. Ces résultats confirment l'étude de Reburn et Gale [2] montrant que c'est le diborate trihydraté qui se manifeste et non un tétrahydrate comme il avait été proposé [3].

Le long de la courbe EF, c'est le monoborate tétrahydraté qui se manifeste. L'étude radiocristallographique donne avec cette espèce un diagramme de poudre identique à celui déjà proposé pour le monoborate à 16 molécules d'eau [3]. Une étude à température plus basse (30°C) a permis d'identifier le monoborate à 16 H_2O et d'établir son véritable spectrogramme X.

Au monoborate tétrahydraté fait suite la lithine monohydratée qui se dépose le long de FG.

Ce premier tracé recoupe donc les résultats déjà obtenus [(1), (2), (3)], mise à part la présence du pentaborate dibasique qui avait échappé aux investigations précédentes.

Un second tracé a été obtenu, soit en préparant des mélanges fortement basiques à partir du monoborate monohydraté préalablement préparé en tube scellé, soit en partant de la lithine anhydre à laquelle on ajoute de l'acide borique, soit encore après une très longue agitation (1 mois) de solutions à la limite de la saturation, agitation dont la durée peut être réduite par ensemencement avec des germes préalablement préparés. Ce second tracé comporte quatre branches et ne se rattache au premier que par l'intermédiaire du diborate trihydraté (point N sur la figure).

Après la branche HK où se manifeste, à l'état métastable, la lithine anhydre, c'est le monoborate dibasique à une molécule d'eau qui participe aux équilibres liquide-solide. C'est la première fois que ce composé est mis en évidence. C'est une phase métastable dans le système ternaire et sa solubilité est non congruente. Il a pu être isolé et identifié aux rayons X. L'analyse des restes et la thermogravimétrie ont permis d'établir sa formule. Il présente le départ d'une molécule d'eau aux environs de 200°C.

Au monoborate dibasique monohydraté, fait suite le long de LM le monoborate monohydraté qui, lui, est une phase stable à solubilité non congruente. De R en M il se maintient à l'état métastable et ne cède pas la place au monoborate tétrahydraté qui est pourtant la phase stable. Au contraire, c'est le diborate dihydraté, métastable, qui lui fait suite le long de MN. L'analyse des restes, les rayons X, la thermogravimétrie ont permis de déterminer l'existence de cet hydrate, mis en évidence ici pour la première fois. Il donne le diborate trihydraté facilement. La réaction 2-1-3 $\rightleftharpoons$ 2-1-2, a été obtenue aisément vers 200°C en tube scellé à partir du diborate de lithium humide.

Ce second tracé a permis de mettre en évidence de nouveaux équilibres dans le système ternaire qui font intervenir le monoborate dibasique monohydraté, le monoborate monohydraté et le diborate dihydraté. D'une manière générale, il n'a pas été observé d'équilibre entre les deux

tracés, qui semblent s'ignorer. Un tel comportement avait déjà été vu dans le système ternaire B_2O_3-K_2O-H_2O ([5]).

Les équilibres stables et métastables du système B_2O_3-Li_2O-H_2O montrent une analogie certaine avec ceux relatifs au sodium, autant par la nature des phases qui se manifestent, que par la configuration desbranches de solubilité. Seul le diborate et son degré d'hydratation permet de les différencier.

(*) Séance du 20 mars 1972.

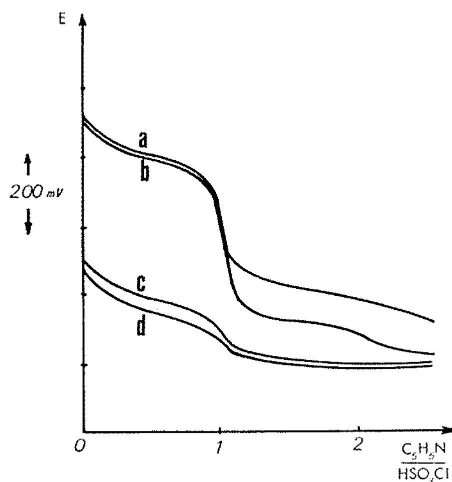
([1]) Dukelski, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 54, 1907, p. 45.
([2]) Reburn et Gale, *J. Phys. Chem.*, 59, 1955, p. 19.
([3]) R. Bouaziz, *Ann. Chim.*, 1961, p. 366.
([4]) N. P. Nies et W. Hulbert, *J. Chem. Eng. Data*, 12, 1967, p. 303.
([5]) P. Toledano et A. Benhassaine, *Rev. Chim. min.*, 7, 1970, p. 287.
([6]) M. Touboul, *Rev. Chim. min.*, 8, 1971, p. 347.

Université de Paris VI,
Laboratoire
de Chimie minérale des Sels,
11, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris,* 5e.

CHIMIE MINÉRALE. — *Réaction de la pyridine sur l'acide chlorosulfurique dans le nitrométhane.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Fischer**, **Yves Auger** et **Michel Wartel**, présentée par M. Georges Champetier.

La courbe potentiométrique de neutralisation de l'acide chlorosulfurique par la pyridine dans le nitrométhane présente deux sauts : l'un correspond à la formation du chlorosulfate de pyridinium ; le second à une réaction acide-base de Lewis donnant le chlorure de pyridinium et le composé $SO_3C_5H_5N$.

Dans une Note précédente [1], nous avons montré par voie chimique que les acidités de HSO_3Cl et de HCl étaient nettement séparées dans le nitrométhane [cet écart a été mesuré par la méthode des indicateurs de Hammett [2]]. Il était intéressant d'étudier les solutions de ces deux acides



Courbes potentiométriques de neutralisation dans CH_3NO_2.

(*a*) $HSO_3Cl + (C_2H_5)_4NCl$; (*b*) $HSO_3Cl + C_5H_5N$;
(*c*) $HCl + C_5H_5N$; (*d*) $C_5H_5NHSO_3Cl + C_5H_5N$

par une autre méthode, telle que la potentiométrie. La base choisie a été la pyridine, dont les solutions sont stables plusieurs heures [3]. Nous avons utilisé comme électrode indicatrice, l'électrode de verre à remplissage d'acide acétique [3] et comme référence le système Ag/AgCl [4].

Les courbes obtenues, pour des solutions 0,1 M en perchlorate de tétraéthylammonium, sont données sur la figure ci-dessus. Si la courbe relative à l'acide chlorhydrique correspond bien à la formation de chlorure de pyridinium, celle relative à la neutralisation de l'acide chlorosulfurique

TABLEAU I : *Infrarouge*

$\frac{C_5H_5N}{HSO_3Cl} = 2$ (*) (cm⁻¹)	$C_5H_5NSO_3$ (9) (cm⁻¹)	C_5H_5NHCl (9) (cm⁻¹)
567 TF	560 TF	–
600 F	593 F, l	–
610 F	600 F	608 m
–	–	636 tf
646 f	642 tf	–
670 TF	675 TF	–
682 TF	680 TF	–
700	687 TF	687 TF
725 tf	722 tf	–
752 m	748 tf	–
765 m	–	760 TF
781 TF	781 TF	–
–	853 tf	–
880 f	880 f	880 f
–	–	915 mf
950 tf	–	–
960 f	958 f	–
998 f	–	998 m
1007 f	–	–
1020 F	1018 F	1017 tf
1032 f	1032 m	1031 tf
1047 F	1044 F	–
1055 f	–	1056 F
1062 F	1063 F	–
1075 TF	1073 TF	–
1080 TF	1080 TF	–
1102 F	1103 m	–
1160 TF	1158 m	1155 f
1200 m	–	1190 TF, l
1210 m	1210 m	1193 m
1230	–	1240 m
1270	1270 F	1249 F
1305 F	1280 F, l	1336 m
1350	1308 F, l	–
1370 m	–	1385 F
–	–	1437 tf
1465 TF	1465 TF	1482 TF
1525 f	–	–
1535 F	1540 tf	1530 TF
1580 m	1578 f	–
1600 F	–	1604 TF
1625	1618 m	–
1632 m	–	1632 F
–	1640 tf	–
1952	1950 tf	–
3065 f	3060 m	–
3080 f	3080 m	–
–	3100 m	–
3122 f	3120 m	–

(*) Nos résultats.
TF : très forte; F : forte; m : moyenne; f : faible; tf : très faible; l : bande large.
Les bandes très larges sont réunies par une accolade.

est plus complexe. En effet, cette dernière présente deux sauts respectivement pour les rapports

$$\frac{C_5H_5N}{HSO_3Cl} = 1 \quad \text{et} \quad \frac{C_5H_5N}{HSO_3Cl} = 2.$$

L'analyse chimique et l'étude infrarouge (tableau I) du solide obtenu après addition de deux molécules de pyridine à une molécule d'acide chlorosulfurique, montrent que ce solide est constitué d'un mélange équimoléculaire de chlorure de pyridinium et d'un composé d'addition $SO_3C_5H_5N$ [Baumgarten (5) a obtenu les mêmes composés par action directe de la pyridine sur l'acide chlorosulfurique]. Ce résultat pouvait nous laisser penser que HSO_3Cl était dissocié en SO_3 et HCl dans le nitrométhane. Cette dissociation étant faible dans l'acide chlorosulfurique [Woolf (6), $K_p = 10^{-5,5}$], la similitude des produits obtenus par action directe et par réaction dans CH_3NO_2, peut nous conduire à admettre qu'elle

TABLEAU II : *Raman*

$(C_2H_5)_4NSO_3Cl$ (*) (cm^{-1})	Attributions	$C_5H_5NHSO_3Cl$ (*) (cm^{-1})	Attributions
300	S—Cl wag.	303	S—Cl wag.
342	S—Cl stretch.	366	S—Cl stretch.
417	–	544	SO_3
540	SO_3	611	–
680	SO_3	639	SO_3
1045	SO_3	1045	SO_3
1120	–	1061	SO_3
		1203	–
		1240	SO_3
		1290	–

(*) Nos résultats.

est également faible dans le nitrométhane. En effet, l'étude par spectroscopie Raman (spectromètre « Raman-Coderg » PH. 1 équipé d'un laser « O. I. P. » 181 He-Ne) de solutions de HSO_3Cl dans CH_3NO_2, montre que l'on retrouve toutes les vibrations caractéristiques du groupement SO_3Cl et en particulier celles correspondant à la liaison S—Cl [S—Cl wag. : 338 cm^{-1} ([7])] comparables à celles observées pour les chlorosulfates ([8]).

Ces constatations nous conduisent à proposer deux mécanismes pouvant expliquer la courbe de neutralisation de l'acide chlorosulfurique par la pyridine (courbe *b*).

Ces mécanismes sont les suivants :

a. Le premier saut correspondrait à la réaction acide-base de Lewis:



— Le second à la réaction



La valeur du potentiel de demi-neutralisation de ce dernier est d'ailleurs très proche de celle observée lors de la neutralisation de HCl par la pyridine (courbe *c*).

b. Le premier saut correspondrait à la réaction acide-base



— Le second à



Afin de trancher entre ces deux mécanismes, nous avons isolé par élimination du solvant le composé obtenu pour le rapport

$$\frac{C_5H_5N}{HSO_3Cl} = 1.$$

L'analyse chimique et l'étude par spectroscopie Raman (tableau II) sont en accord avec l'obtention d'un chlorosulfate. De plus, la courbe potentiométrique (courbe *d*) obtenue lors de l'addition d'une solution de pyridine à une solution de chlorosulfate de pyridinium est superposable à celle correspondant au second saut de la courbe *b*.

Cette méthode de préparation de chlorosulfates peut être généralisée; si l'on utilise, par exemple, une base telle que le chlorure de tétraéthylammonium (courbe *a*), nous isolons le chlorosulfate correspondant, caractérisé par spectroscopie Raman.

L'ensemble de ces résultats élimine le premier mécanisme proposé et prouve, d'une part, que le chlorosulfate est un intermédiaire lors de la réaction de la pyridine sur l'acide chlorosulfurique et, d'autre part, que le composé $SO_3C_5H_5N$ est moins dissocié que SO_3Cl^-. La pyridine est donc une base de Lewis plus forte que Cl^- dans le nitrométhane.

Nous nous proposons d'étendre cette étude à d'autres donneurs de SO_3 dans le but d'établir une échelle de $p\,SO_3$.

(*) Séance du 27 mars 1972.

(1) J. C. Fischer, G. Palavit, M. Wartel et J. Heubel, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 867.

(2) J. C. Fischer et M. Wartel, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).

(3) V. Plichon, *Bull. Soc. chim Fr.*, (7), 1967, p. 2382.

(4) G. Cauquis et D. Serve, *Bull. Soc. chim. Fr.*, (1), 1966, p. 302.

(5) P. Baumgarten, *Chem. Ber.*, 59, 1926, p. 1166 et 60, 1927, p. 1174.

(6) G. W. Richards et A. A. Woolf, *J. Chem. Soc.*, (A), 1967, p. 1118.

(7) S. M. Chackalackal et F. E. Stafford, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 4815.

(8) Y. Auger, P. Legrand, E. Puskaric, F. Wallart et S. Noël, *Spectrochim. Acta*, 27 A, 1971, p. 1351.

(9) M. Camelot, *Rev. Chim. min.*, (5), 1969, p. 853; *Thèse*, Besançon, 1968.

Université des Sciences
et Techniques de Lille,
Laboratoire Chimie minérale I C. 8,
B. P. n° 36,
59-*Villeneuve-d'Ascq, Nord.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Influence de la substitution tantale-niobium sur les propriétés cristallographiques et diélectriques des phases* $Sr_2KNb_5O_{15}$ *et* $Ba_2KNb_5O_{15}$ *de structure « bronzes oxygénés de tungstène quadratiques ».* Note (*) de M. **Jean Ravez**, M[lle] **Annie Perron** et M. **Jean-Pierre Chaminade**, présentée par M. Henri Moureu.

La substitution du tantale au niobium dans les phases $Sr_2KNb_5O_{15}$ et $Ba_2KNb_5O_{15}$ a permis de mettre en évidence deux séries $Sr_2KNb_{5(1-x)}Ta_{5x}O_{15}$ et $Ba_2KNb_{5(1-x)}Ta_{5x}O_{15}$ ($0 \leq x \leq 1$), qui cristallisent avec la structure « bronzes oxygénés de tungstène quadratiques ». Les composés sont ferroélectriques, les températures de Curie diminuent lorsqu'on remplace le niobium par le tantale.

Les phases de composition $ABCNb_5O_{15}$ (A = Ca, Sr, Ba; B = Ca, Sr, Ba; C = Na, K) et de structure « bronzes oxygénés de tungstène quadratiques » comportent des propriétés ferroélectriques et d'optique non linéaire [(1) à (6)]. Nous nous sommes proposé de préciser l'influence de la substitution du tantale au niobium sur les propriétés cristallographiques et diélectriques de ces diverses phases. Notre choix s'est porté dans un premier temps sur $Sr_2KNb_5O_{15}$ et $Ba_2KNb_5O_{15}$, dont le tableau suivant donne les caractères cristallographiques et ferroélectriques :

	Symétrie et paramètres à 20°C (6)		Température de Curie (6)
$Sr_2KNb_5O_{15}$.....	Quadratique	$a = 12{,}470 \pm 0{,}006$ Å $c = 3{,}937 \pm 0{,}002$ Å	$T_c = 164 \pm 7$°C
$Ba_2KNb_5O_{15}$.....	Quadratique	$a = 12{,}540 \pm 0{,}005$ Å $b = 4{,}019 \pm 0{,}002$ Å	$T_c = 395 \pm 10$°C

A. Étude radiocristallographique. — Des réactions réalisées à 1250°C en creuset de platine à partir de mélanges stœchiométriques de tantalates alcalins et alcalino-terreux ont permis de préparer deux nouvelles phases de structure « bronzes oxygénés de tungstène quadratiques » $Sr_2KTa_5O_{15}$ et $Ba_2KTa_5O_{15}$. Les phases intermédiaires entre les composés du niobium et du tantale sont ensuite préparées dans les mêmes conditions expérimentales à partir de $M_2KNb_5O_{15}$ et de $M_2KTa_5O_{15}$ (M = Sr, Ba). Deux solutions solides continues de formules $Sr_2KNb_{5(1-x)}Ta_{5x}O_{15}$ et $Ba_2KNb_{5(1-x)}Ta_{5x}O_{15}$ ($0 \leq x \leq 1$) et de même structure que les phases limites ($x = 0$ et 1) ont été mises en évidence.

La symétrie semble quadratique pour l'ensemble des phases étudiées, la distorsion orthorhombique observée pour certains niobates de composition $ABCNb_5O_{15}$ ($a_{orth} \neq b_{orth} \neq \sqrt{2}\, a_{quadr}$) [(3) et (6)] n'apparaît pas

même avec une chambre de Guinier-Haegg. La figure 1 donne la variation des paramètres en fonction de la composition : *a* varie peu, *c* diminue lorsqu'on passe du niobium au tantale. Un résultat analogue avait déjà été observé pour le système $K_3Li_2Nb_5O_{15}$-$K_3Li_2Ta_5O_{15}$ ([7]).

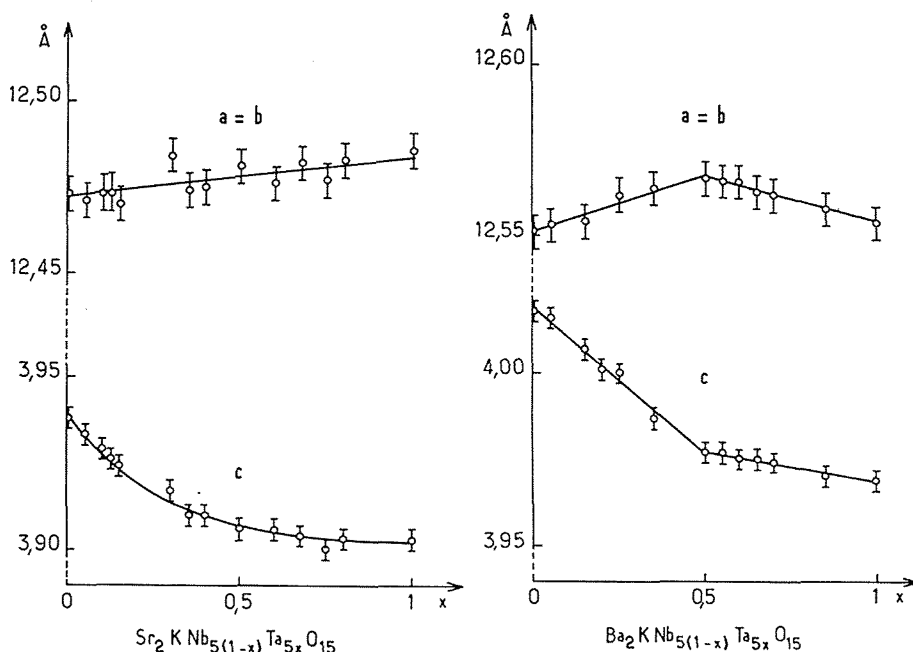


Fig. 1. — Variation des paramètres des mailles élémentaires quadratiques en fonction de la composition.

B. Étude diélectrique. — L'étude de la variation de la constante diélectrique réelle ε' en fonction de la température a été réalisée par la méthode du pont de Schering de 90 à 900 K. Les échantillons se présentent sous forme de pastilles frittées à 1 320°C. Les électrodes sont des feuilles d'or de 5 μ d'épaisseur incrustées sur les faces circulaires.

Des maximums ont été mis en évidence pour diverses valeurs de *x* pour les solutions solides $Sr_2KNb_{5(1-x)}Ta_{5x}O_{15}$ et $Ba_2KNb_{5(1-x)}Ta_{5x}O_{15}$. Ces maximums sont indépendants de la fréquence; de plus, les variations de la polarisation en fonction du champ électrique aux températures inférieures à celles des maximums comportent des cycles d'hystérésis. La figure 2 donne à titre d'exemple les résultats obtenus pour une céramique de composition $Sr_2KNb_{4,75}Ta_{0,25}O_{15}$.

Ces propriétés impliquent des transitions ferroélectriques → paraélectriques. La figure 3 donne la variation des températures de Curie en fonction des compositions.

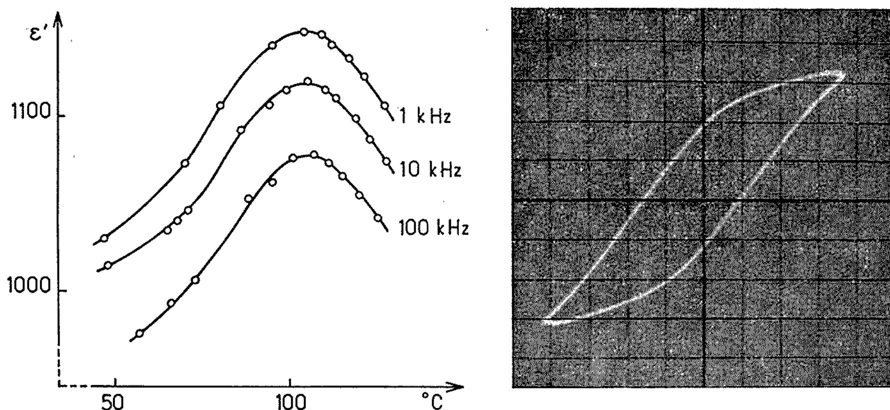


Fig. 2. — Variations de ε' en fonction de la température à diverses fréquences et cycle d'hystérésis pour la composition $Sr_2KNb_{4,75}Ta_{0,25}O_{15}$ (20°C, 6 kV.cm⁻¹, 50 Hz).

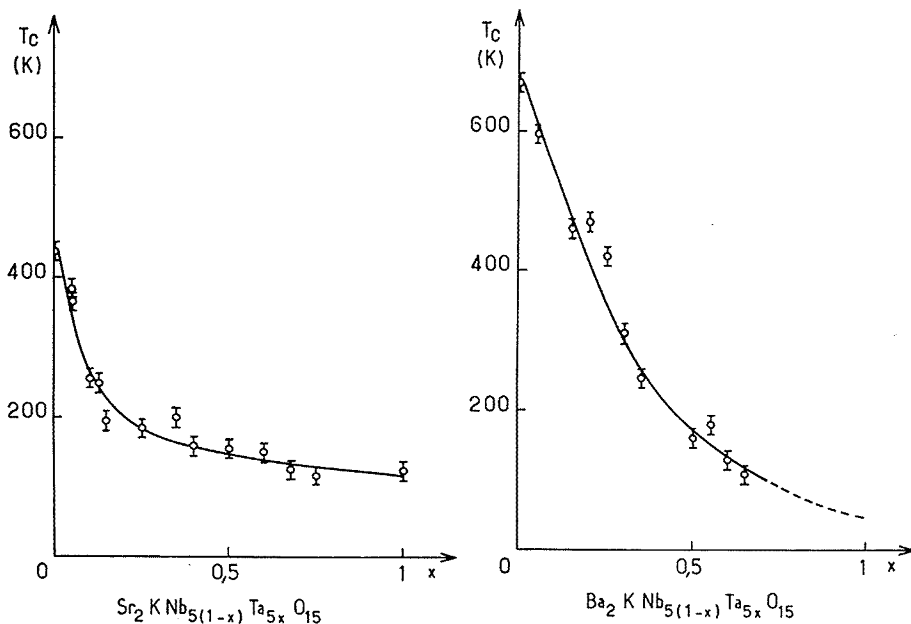


Fig. 3. — Variation des températures de Curie en fonction de la composition.

Dans les deux cas les températures de Curie diminuent avec l'augmentation du taux en tantale. La contraction des octaèdres TO_6 qu'implique la diminution du paramètre *c* entraîne pour le tantale, dont la taille est pratiquement égale à celle du niobium ([8]) une moindre facilité de déplacement. On peut penser également que la liaison Ta—O qui est moins covalente que la liaison Nb—O est moins rigide, donc plus facile à modifier.

La température de Curie de $Sr_2KTa_5O_{15}$ est $T_c = 120 \pm 10$ K. Celle de $Ba_2KTa_5O_{15}$ a été déterminée par extrapolation de la courbe $T_c = f(x)$: $T_c = 50 \pm 20$ K, en supposant qu'aucune cassure n'apparaisse au voisinage de $x = 1$. Il est intéressant de constater que, si dans le cas des niobates c'est le composé du strontium qui a la température de Curie la plus faible [$T_c(Sr_2KNb_5O_{15}) = 437$ K, $T_c(Ba_2KNb_5O_{15}) = 668$ K], c'est l'inverse qui se produit dans le cas des tantalates ([6]). Cette remarque est probablement liée à la distribution des cations alcalins et alcalino-terreux au sein des sites (4 *c*) et (2 *a*).

(*) Séance du 5 avril 1972.

([1]) B. A. Scott, E. A. Giess et D. F. O'Kane, *Mat. Res. Bull.*, 4, 1969, p. 107.
([2]) L. G. Van Uitert, J. J. Rubin et W. A. Bonner, *I.E.E.E.J.Q.E.*, 10, 1968, p. 622.
([3]) L. G. Van Uitert, J. J. Rubin, W. H. Grodkiewicz et W. A. Bonner, *Mat. Res. Bull.*, 4, 1969, p. 63.
([4]) E. A. Giess, B. A. Scott, G. Burns, D. F. O'Kane et A. Segmuller, *J. Amer. Cer. Soc.*, 52, 1969, p. 276.
([5]) J. E. Geusic, M. J. Levinstein, S. Singh, R. C. Smith et L. G. Van Uitert, *Appl. Phys. Lett.*, 12, 1968, p. 306.
([6]) J. Ravez, J.-P. Budin et P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.* (sous presse).
([7]) T. Fukuda, *Japan J. Appl. Phys.*, 9, 1970, p. 599.
([8]) R. D. Shannon et C. T. Prewitt, *Acta Cryst.*, B, 25, 1969, p. 925.

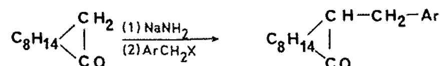
Laboratoire
de Chimie minérale
structurale
de l'Université de Bordeaux I,
associé au C. N. R. S.,
351, cours de la Libération,
33-Talence,
Gironde.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et étude de quelques spiro[camphre : indanones] et spiro[camphre : indanes].* Note (*) de MM. **Jean Sotiropoulos** et **Guy Pasut**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans le cadre de nos recherches sur les dérivés de la (+)-bornanone-2 nous avons réalisé, à partir d'aryl- bornanones, la synthèse de quelques acides aryl-3 bornanone-2 carboxyliques-3 et soumis à la cyclisation leurs chlorures. Nous avons ainsi obtenu quelques dérivés spiranniques formés par l'association d'un noyau de bornanone (camphre) avec un noyau d'indane, indanone, benzo-indane et benzo-indanone.

Pour la synthèse de ces produits, à partir de la (+)-bornanone-2, quatre étapes sont nécessaires :

1° On prépare d'abord une aryl-3 bornanone-2 par action d'un halogénure d'aryle sur la (+)-bornanone-2 sodée suivant une méthode classique ([1]). En utilisant les chlorures de benzyle, d'*o*-chlorobenzyle et de naphtyl-1 méthyle, nous avons obtenu la benzyl-3 bornanone-2 (I), l'*o*-chlorobenzyl-3 bornanone-2 (II) et la (naphtyl-1' méthyl)-3 bornanone-2 (III) respectivement.



Ces produits, purifiés par chromatographie sur colonne d'alumine, se présentent sous forme de cristaux incolores.

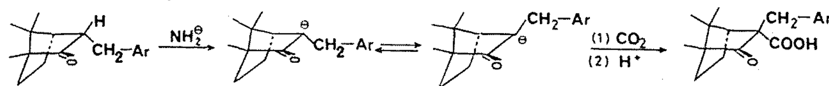
	F (°C)	$[\alpha]_D$ (°)	(CCl₄) ν_{CO} (cm^{-1})	$n \to \pi^*$ (Di) λ_{max} (nm)	ε_{max}	$^1A \to {}^1L_b$ λ_{max} (nm)	ε_{max}
(I) Benzyl-3 bornanone-2	52	+127	1739	292	195	{259, 262}	280
(II) *o*-chlorobenzyl-3 bornanone-2	59	+ 54	1742	292	152	267	326
(III) (Naphtyl-1 méthyl)-3 bornanone-2	128	+ 98	1739	Masquée		314	600

Di : dioxanne

L'étude des spectres de résonance magnétique nucléaire et du dichroïsme circulaire de ces produits montre qu'il s'agit d'*endo*-aryl-3 bornanones. Cette étude fera l'objet d'une autre Communication. La fixation du groupement aryle en position *endo* est motivée par des questions d'encombrement.

2° On sode ensuite l'aryl-3 bornanone par l'amidure de sodium en milieu toluénique et traite le dérivé sodé par l'anhydride carbonique. Avec (III) nous avons dû effectuer cette dernière réaction en autoclave à froid et

sous la pression de 50 kg/cm². On obtient ainsi le sel de sodium de l'acide *exo*-aryl-3 bornanone-2 *endo*-carboxylique-3 qu'on décompose par l'acide chlorhydrique pour libérer l'acide. Rdt 80-90 %.



L'action de l'amidure de sodium sur ces aryl-bornanones produit un carbanion qui pourrait s'inverser offrant deux sites d'attaque à la molécule de gaz carbonique. La carboxylation se fait préférentiellement du côté opposé au pont isopropylidénique, moins encombré. On fixe ainsi le groupe —COOH en position *endo*.

	F (°C)	$[\alpha]_D$ (°)	ν_{CO} (cétone) (cm⁻¹) (CHCl₃)	ν_{CO} (acide) (cm⁻¹) (CHCl₃)
(IV) Acide benzyl-3 bornanone-2 carboxylique-3	141	+53 (Di)	1748	1718 et 1704
(V) » *o*-chlorobenzyl-3 bornanone-2 carboxylique-3	138	+51 (Di)	1754	1718 1709
(VI) » (naphtyl-1 méthyl)-3 bornanone-2 carboxylique-3	108	+98 (Di)	1745	1715 1695

3° L'acide est transformé en chlorure d'acide au moyen du chlorure de thionyle sans modification de configuration. Ces chlorures d'acides sont purifiés par cristallisation dans l'éther de pétrole.

	F (°C)	$[\alpha]_D$ (°)	ν_{CO} (cétone) (cm⁻¹) (CCl₄)	ν_{CO} (chlorure) (cm⁻¹) (CCl₄)
(VII) Chloroformyl-3 benzyl-3 bornanone-2	77	+ 43 (Ch)	1754	1783
(VIII) Chloroformyl-3 *o*-chlorobenzyl-3 bornanone-2	132	+ 39 (Ch)	1754	1789
(IX) Chloroformyl-3 (naphtyl-1 méthyl)-3 bornanone-2	124	+102 (Di)	1754	1784

Di : dioxanne; Ch : cyclohexane.

Les spectres ultraviolets des acides ainsi que des chlorures d'acides présentent des bandes caractéristiques des transitions $n \rightarrow \pi^*$ du groupement carbonyle ainsi que des transitions $^1A \rightarrow {}^1L_b$ du noyau aromatique de même ordre de grandeur que celles observées dans le cas des aryl-3 bornanones.

4° Le chlorure d'acide (0,1 mole) est mis en solution dans le sulfure de carbone (50 cm³) et, après addition de chlorure d'aluminium (0,25 mole), chauffé à reflux au bain-marie pendant 1 h pour le produit (X) et 5 h pour (XI) et (XII).

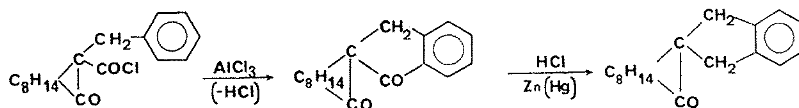
On refroidit le ballon, verse le contenu dans de la glace pilée additionnée de 30 cm^3 d'acide chlorhydrique. La solution organique est lavée avec de l'eau puis séchée et soumise à la distillation pour éliminer le solvant. Le produit résiduel cristallise. On le purifie par des cristallisations dans l'alcool éthylique.

	F (°C)	$[\alpha]_D$ (°)	ν_{CO} (cm^{-1})	
(X) Spiro[camphre-3 : 2′ indanone-1′].............	168	—74 (Di)	1743	1712
(XI) Spiro[camphre-3 : 2′ chloro-4′ indanone-1′].....	179	—21 (Ac)	1745	1712
(XII) Spiro[camphre-3 : 2′ benzo-(4′.5′) indanone-1′].	188	+94 (E)	1745	1709

Ac : acétone; E : éthanol.

La bande vers 1709-1712 cm^{-1} dans le spectre infrarouge indique la présence d'un groupement carbonyle conjugué. De même, dans le spectre ultraviolet on voit la bande de transfert électronique ${}^1A \rightarrow {}^1L_a$ caractéristique du chromophore —CO—Ar ([3]).

	$n \rightarrow \pi^*$		${}^1A \rightarrow {}^1L_b$		${}^1A \rightarrow {}^1L_a$	
	λ_{max} (nm)	ε_{max}	λ_{max} (nm)	ε_{max}	λ_{max} (nm)	ε_{max}
(X)..........	320	115 (Di)	296	2 610 (Di)	245	12 500 (Di)
(XI)..........	324	140 (Di)	300	2 450 (Di)	248	10 900 (Di)
(XII)..........	Masquée		344	2 970 (E)	285	9 780 (E)



5° Les trois spiro[camphre : indanones] peuvent être hydrogénées par la méthode de Clemmensen ([2]). Ces produits (5 *g*) sont mis en solution dans l'acide acétique (100 cm^3) puis chauffés à reflux pendant 10 h avec de l'amalgame de zinc (15 g) et de l'acide chlorhydrique concentré (40 cm^3) (l'acide est introduit en trois fois dans le milieu réactionnel). Après séparation de l'excès d'amalgame on dilue la solution avec de l'eau et on fait cristalliser dans l'éthanol.

	F (°C)	$[\alpha]_D$ (°)	ν_{CO} (cm^{-1})	$n \rightarrow \pi^*$ (E) λ_{max} (nm)	$n \rightarrow \pi^*$ (E) ε_{max}	${}^1A \rightarrow {}^1L_b$ (E) λ_{max} (nm)	${}^1A \rightarrow {}^1L_b$ (E) ε_{max}	${}^1A \rightarrow {}^1L_a$ (E) λ_{max} (nm)	${}^1A \rightarrow {}^1L_a$ (E) ε_{max}
(XIII).......	101	+56 (E)	1742	289 (é)	70	274	1 320	227	4 250
(XIV).......	112	+61 (E)	1742	291 (é)	120	268	975	226	4 750
(XV).......	167	+60 (E)	1742	Masquée		324	2 000	281	5 400

é : épaulement.

Seul le groupement CO fixé sur le noyau aromatique est réduit quantitativement. Le groupement CO de la bornanone n'est pas touché dans ces conditions. On obtient ainsi les spiro[camphre : indanes] correspondants : spiro[camphre-3 : 2' indane] (XIII), spiro[camphre-3 : 2' chloro-4' indane] (XIV) et spiro[camphre-3 : 2' benzo-(4'.5') indane] (XV).

Les analyses ainsi que les spectres de résonance magnétique nucléaire sont aussi en accord avec cette structure cyclique. La résonance du produit (XIII), par exemple, met en évidence les quatre protons benzyliques vers $\delta = 3.10^{-6}$. Les quatre protons aromatiques se présentent sous forme d'un pic à $6{,}95.10^{-6}$.

Le dichroïsme circulaire de tous ces produits a été étudié et nous a permis de faire des remarques sur l'applicabilité des différentes règles en vigueur (chromophore C=O de la bornanone et chromophore aromatique). Cette étude fera l'objet d'une prochaine Communication.

(*) Séance du 27 mars 1972.

(1) A. Haller, *Comptes rendus*, 112, 1891, p. 1490; 113, 1891, p. 22; J. Sotiropoulos, *Thèse de Doctorat ès sciences physique*, Toulouse, n° 334, 1968, p. 94-96; G. Pasut, *Thèse de Spécialité*, Toulouse, n° 1124, 1971.

(2) Clemmensen, *Chem. Ber.*, 46, 1913, p. 837; 47, 1914, p. 51 et 681.

(3) H. Suzuki, *Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules*, Academic Press, 1967, p. 456; H. H. Jaffé et M. Orchin, *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*, John Wiley and Sons, 1966, p. 416.

Laboratoire
de Chimie organique appliquée,
Université Paul Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31-*Toulouse,*
Haute-Garonne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Résonance magnétique nucléaire du* ^{13}C *de produits naturels et apparentés* XII [1] *et* IV [2]. *Stéroïdes fluorés.* Note (*) de MM. **Gabor Lukacs**, **Xavier Lusinchi**, **Edward W. Hagaman**, **Brian L. Buckwalter**, **Fred M. Schell** et **Ernest Wenkert**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Les couplages ^{13}C-^{19}F observés dans les spectres de RMN du ^{13}C de stéroïdes fluorés permettent d'identifier aisément certains de leurs carbones ainsi que ceux, correspondants, des composés non fluorés de structures apparentées.

L'application de la résonance magnétique nucléaire du ^{13}C à l'étude des produits naturels et apparentés nous a conduits à déterminer les déplacements chimiques des carbones de quelques stéroïdes fluorés [3].

L'interprétation complète des spectres de RMN du ^{13}C des stéroïdes se complique par l'apparition d'un grand nombre de signaux de déplacements chimiques voisins [[4] à [7]]. L'utilisation de techniques spéciales telles que l'irradiation sélective des protons [8] ou la méthode du découplage partiel [[4], [9], [10], [11]] n'apporte qu'une aide limitée dans l'attribution des carbones.

Le but de cette Note est de montrer que la technique consistant à comparer le spectre d'une substance complexe au spectre d'un produit apparenté contenant un atome de fluor est d'une efficacité indiscutable dans l'attribution univoque des signaux.

En effet, les spectres se trouvent modifiés car le fluor présente, avec les divers atomes de carbone de son voisinage, un couplage dont la grandeur est fonction du nombre de liaisons qui séparent les atomes couplés. Roberts et coll. ont déjà publié un excellent travail dans lequel ils montrent l'utilisation du fluor dans l'interprétation des spectres de RMN du ^{13}C des composés de la série du norbornane [8].

Nous donnons dans le tableau I les valeurs des déplacements chimiques des carbones de quatre dérivés stéroïdiques fluorés et de certains dérivés non fluorés correspondants [18]. L'attribution des signaux est effectuée en tenant compte de la théorie des déplacements chimiques du carbone [[4], [12] à [16]] appuyée par des expériences de découplage partiel.

Quelques aspects concernant le spectre de **2** vont être discutés brièvement : l'identification du C-9 est immédiate, c'est le carbone saturé qui est le plus déblindé, centré à $91{,}3.10^{-6}$ présentant un couplage très fort (tableau II) $J_{^{13}C-9,\,^{19}F-9\alpha} = 174{,}9$ Hz. Les trois signaux à 122,0, 123,3

TABLEAU I

	1	2	3	4	5	6
C-1	35,6	39,8	39,6	156,7	153,2	79,7
C-2	65,2	63,5	63,4	158,7	104,1	42,8
C-3	7,3	7,2	7,0	— 5,2	— 1,0	50,2
C-4	70,7	68,2	68,4	68,6	71,8	75,0
C-5	21,9	25,6	25,4	22,4	21,0	61,6
C-6	160,8 ([a])	162,1	162,1	160,0	160,9	164,1
C-7	161,2	165,3	165,1	160,6	161,2	166,3
C-8	158,3	159,0	158,7	156,7	158,0	154,9
C-9	136,9	91,3	91,3	138,2	138,7	149,1
C-10	148,5	144,5	144,2	153,8	151,4	60,3
C-11	123,8	122,0	121,7	171,6	172,3	166,9
C-12	153,4	149,5	156,6 ([a])	155,7	156,3	161,0
C-13	145,7	147,8	144,8	149,6	150,1	145,0
C-14	141,2	144,3	149,1	141,7	142,6	142,9
C-15	168,7	159,6	160,4	169,0	169,5	171,3
C-16	159,4 ([a])	162,1	157,4 ([a])	162,1	162,7	157,0
C-17	103,9	125,3	102,2	111,5	112,7	— 26,9
C-18	175,4	176,4	177,3 ([b])	181,5	181,4	178,9
C-19	171,4	169,7	169,6	175,5	174,8	–
C-20	— 19,1	— 17,4	— 18,7	–	–	–
C-21	126,3	123,3	126,2	–	–	–
C-16 Me..	–	170,7	174,9 ([b])	–	–	–

([a]), ([b]) Une attribution inverse est aussi possible.

TABLEAU II

Constantes de couplage $^{13}C-^{19}F$ (*)

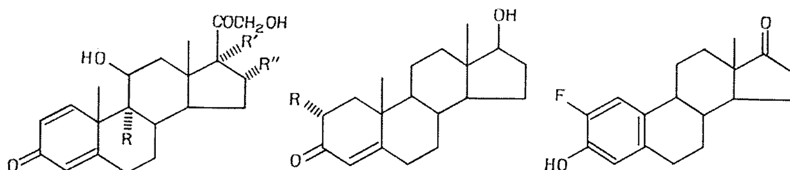
	C-1	C-2	C-3	C-5	C-8	C-9	C-10	C-11	C-19
2.	–	–	–	–	18,1	174,9	22,6	40,7	4,5
3.	–	–	–	–	18,1	174,9	22,6	40,7	4,5
5.	34,7	182,5	12,8	–	–	–	4,5	–	–
6.	19,6	229,2	19,6	3,8	–	–	3,8	–	–

(*) Les constantes de couplage sont données en hertz avec une marge d'erreur de $\pm 3,0$ Hz.

et $125,3.10^{-6}$ sont attribués à C-11, C-21 et C-17 respectivement, le C-11 étant identifié par son couplage avec le fluor. La distinction entre les C-17 et C-21 est faite par découplage partiel. Le doublet centré à $145,5.10^{-6}$ est attribué à C-10 (couplage de type J_{CCF}), donc le singulet observé à $147,8.10^{-6}$ détermine le déplacement chimique de l'autre carbone quaternaire de la molécule (C-13).

A l'exception de C-19 tous les carbones en position γ par rapport au fluor (C-1, C-5, C-7, C-12 et C-14) sont fortement blindés. Pour les carbones C-7, C-12 et C-14 ces résultats sont en accord avec l'observation selon laquelle ([17])

un carbone portant un hydrogène en position 1.3-diaxale par rapport à un atome de fluor est blindé. Le C-8 est identifié aisément ($159{,}0.10^{-6}$) par son couplage avec le fluor, son déplacement chimique élevé est dû à une double interaction diaxale de type 1.3 entre l'hydrogène-8 β et les deux groupes méthyle en C-18 et C-19 [(4), (6)].



1 : R = R″ = H; R′ = OH
2 : R = F; R′ = H; R″ = CH_3
3 : R = F; R′ = OH; R″ = CH_3

4 : R = H
5 : R = F

6

L'observation du fait que parmi les γ-carbones seul le C-19 semble couplé avec le fluor est à rapprocher de la remarque faite par Roberts et coll. dans l'étude des difluoro-2.2 norbornanes pour lesquels le C-7 est couplé uniquement avec le fluor en position *endo* (8). L'attribution des signaux de **1** a été effectuée par comparaison de son spectre de ^{13}C avec celui de **2** en tenant compte des modifications de déplacements chimiques apportées par la présence du fluor.

(*) Séance du 5 avril 1972.

(1) IX : E. Wenkert, D. W. Cochran, F. M. Schell, R. A. Archer et K. Matsumoto, *Experientia*, 28, 1972, p. 250.

(2) III : G. Lukacs, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 351.

(3) M. Weill-Raynal de la Société « Roussel-Uclaf » a mis à notre disposition les composés examinés dans ce travail.

(4) H. J. Reich, M. Jautelat, M. T. Messe, F. J. Weigret et J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 7445.

(5) B. Balogh, D. M. Wilson et A. L. Burlingame, *Nature*, 233, 1971, p. 261.

(6) G. Lukacs, A. Picot, X. Lusinchi, H. J. Koch et A. S. Perlin, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 2171.

(7) P. W. Sprague, D. Doddrell et J. D. Roberts, *Tetrahedron*, 27, 1971, p. 4857.

(8) J. B. Grutzner, M. Jautelat, J. B. Dence, R. A. Smith et J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 7107.

(9) J. D. Roberts, F. J. Weigert, J. I. Kroscwitz et H. J. Reich, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 1338.

(10) E. Wenkert, A. O. Clouse, D. W. Cochran et D. Doddrell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 6879.

(11) M. Jautelat, J. B. Grutzner et J. D. Roberts, *Proc. Nat. Acad. Sci.* (U. S.), 60, 1968, p. 1152.

([12]) J. W. Emsley, J. Feeney et L. H. Sutcliffe, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Pergamon Press, II, 1965, p. 988.

([13]) D. K. Dalling et D. M. Grant, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 6612.

([14]) D. W. Cochran, *Thèse de Doctorat* (*Ph. D. dissertation*), Indiana University, 1971.

([15]) D. H. Marr et J. B. Stothers, *J. Can. Chem.*, 43, 1965, p. 596.

([16]) M. Cristl, H. J. Reich et J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 3463.

([17]) F. J. Weigert et J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 2361.

([18]) Les spectres ont été effectués en solution dans le DMSO-d_6 à 15,08 MHz sur un spectromètre muni d'une transformée de Fourier. Les déplacements chimiques sont donnés par rapport au sulfure de carbone ($CS_2 = 0$), ($\delta_{CS_2} = \delta_{DMSO\text{-}d_6} + 152{,}9.10^{-6}$). Pour la testostérone **4** les valeurs publiées par Roberts et coll. ([5]) (solution dans le dioxanne ou dans un mélange de dioxanne-chloroforme) ont été reproduites.

G. L. et X. L. :
Institut de Chimie des Substances naturelles du C. N. R. S.,
91-*Gif-sur-Yvette,*
Essonne;

E. W. H., B. L. B., F. M. S. et E. W. :
Department of Chemistry, Indiana University, Bloomington,
Indiana 47401, *U. S. A.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de tétrazines dihydropyranniques.*

Note (*) de M. **Olivier Riobé**, présentée par M. Henri Normant.

L'action de l'hydrate d'hydrazine, en solution méthanolique, sur les cyano-2 dihydro-5.6 4 H-pyrannes, permet de préparer des dihydro-1.2 *s*-tétrazines facilement oxydables en *s*-tétrazines. Des produits secondaires sont isolés au cours de la réaction, et l'action de la soude alcoolique sur ces tétrazines est étudiée.

La préparation de dérivés de la *s*-tétrazine a fait, depuis 1889, l'objet de nombreuses publications. Les travaux plus récents ([1]) permettent d'établir sur ce sujet une bibliographie assez complète. Les principaux radicaux substitués sur les carbones de la *s*-tétrazine ont été : phényle, diphényle, benzyle, tolyle, furyle, pyridyle, etc. A partir des nitriles, on peut — soit préparer les chlorhydrates d'imino-éthers qui, traités par l'hydrate d'hydrazine, conduisent aux dihydro-1.2 *s*-tétrazines, — soit faire agir directement sur ces nitriles l'hydrate d'hydrazine. En utilisant des alcools comme solvants, il paraît bien établi maintenant que les dérivés obtenus sont des *dihydro*-1-2 *s-tétrazines*. Ceci ne contredit pas les travaux de R. Charonnat ([2]).

Dans une Note précédente ([3]) nous nous proposions d'étudier l'action de l'hydrate d'hydrazine sur les nitriles dihydropyranniques **1**. Ayant montré ([4]) que la préparation d'imino-éthers, dans la réaction de Pinner, était contrariée par la formation prépondérante d'amides, nous avons traité directement les nitriles **1** par l'hydrate d'hydrazine (M/2 M), d'abord sans solvant, puis en solution méthanolique, en présence de traces de chlorure d'ammonium, et obtenu, avec des rendements de 75 à 80 %, les *dihydro*-1.2 *s-tétrazines*. La réaction est complète au bout de 4 h. Il ne convient pas de prolonger le temps de chauffage, car des produits secondaires peuvent se former ([1]) et l'oxydation en *s*-tétrazine par l'alcool n'est pas négligeable, comme les expériences décrites en spectrographie ultraviolette dans des solutions très diluées d'alcool éthylique nous l'ont montré.

Tous les produits **2** sont recristallisés dans le benzène et séchés très soigneusement, ce qui évite toute oxydation possible ultérieure.

Di-[*dihydro*-5.6 4 H-*pyrannyl*-2]-3.6 *dihydro*-1.2 *s-tétrazine* **2** *a* :

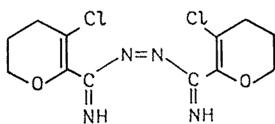
$C_{12}H_{16}N_4O_2$. Solide orangé. F. 170°. *Spectre ultraviolet* (EtOH) : λ (nm) (ε), 213 (4 356) et 258 (16 867).

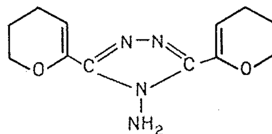
Di-[*chloro*-3 *dihydro*-5.6 4 H-*pyrannyl*-2]-3.6 *dihydro*-1.2 *s-tétrazine* **2** *b* :

$C_{12}H_{14}Cl_2N_4O_2$. Solide jaune paille. F 215°. *Spectre ultraviolet* (EtOH) : λ (nm) (ε), 212 (6 370) et 262 (10 850).

L'addition d'eau à la couche alcoolique filtrée, permet d'isoler, dans le cas du dérivé chloré, un solide blanc (F 180°) et dans le cas du dérivé non chloré, un solide jaune (F 182°), **5** et **6**.

Les structures **5** et **6** sont confirmées par les spectres de masse et RMN.





Dérivé **5** : δ_{NH}, 5,20.10⁻⁶. Dérivé **6** : δ_{NH}, 4,80.10⁻⁶.

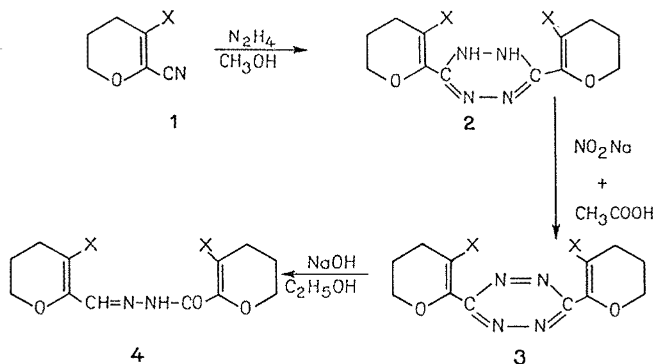
Les dihydrotétrazines **2** sont très facilement oxydées par le mélange acide acétique-nitrite de sodium. Les *s*-tétrazines **3** obtenues quantitativement sont alors recristallisées dans le mélange benzène-éther de pétrole.

*Di-[dihydro-*5.6 4 H-*pyrannyl-*2]-3.6 *s-tétrazine* **3** *a* :

$C_{12}H_{14}N_4O_2$. Solide rouge pourpre. F 161°. *Spectre ultraviolet :* λ (nm) (ε), 215 (6150) et 320 (18 660).

*Di-[chloro-*3 *dihydro-*5.6 4 H-*pyrannyl-*2]-3.6 *s-tétrazine* **3** *b* :

$C_{12}H_{12}Cl_2N_4O_2$. Solide rouge vermillon. F 198°. *Spectre ultraviolet :* λ (nm) (ε), 214 (8 992) et 325 (6 910).



X = H : **1** *a*, **2** *a*, **3** *a*, **4** *a*.
X = Cl : **1** *b*, **2** *b*, **3** *b*, **4** *b*.

Les positions des bandes d'absorption ultraviolette des produits **2** et **3** recouvrent assez bien celles repérées par P. Grammaticakis sur les diverses tétrazines (⁵).

Par réduction des *s*-tétrazines **3** à l'aide de l'hydrosulfite de sodium ou du chlorure stanneux, nous retrouvons les dihydro-1.2 tétrazines de départ. La confirmation de la structure 1.2 a été apportée aussi par coulométrie ([6]). Dans un premier stade (2 F/mole) la réduction conduit à une dihydrotétrazine identique à celle obtenue par voie chimique (mêmes spectres ultraviolet et infrarouge).

Traitées à froid en milieu éthanolique par une solution de soude à 100 g/l, les *s*-tétrazines **3** se décolorent rapidement en libérant une mole d'azote par mole de dérivé. Les produits blancs isolés, analysés par RMN correspondent aux formules **4** indiquées.

Diépoxy-1.5-10.14 *oxo*-6 *diaza*-7.8 *tétradécatriène*-4.8.10 **4** *a* :
$C_{12}H_{16}N_2O_2$. F 215°.

Diépoxy-1.5-10.14 *dichloro*-4.11 *oxo*-6 *diaza*-7.8 *tétradécatriène*-4.8.10 **4** *b* :
$C_{12}H_{14}Cl_2N_2O_2$. F 234°.

RMN — Déplacements chimiques
$\delta.10^{-6}$ (TMS). Solvant $CDCl_3$

$\overset{6}{C}H_2—\overset{5}{C}H_2—\overset{4}{C}H_2—\overset{3}{C}H=\overset{2}{C}H$ (cycle fermé par O, position 1)

1	2	3	4	5	6	NH
Dihydropyranne	6,30	4,60	1,95	1,95	3,95	–
Chloro-3 DHP	6,50	–	3,20	2,00	3,85	–
Dichloro-2.3 DHP	–	–	2,40	2,05	4,10	–
Cyano-2 DHP **1** *a*	–	5,70	2,15	2,00	4,10	–
Cyano-2 chloro-3 DHP **1** *b*	–	–	2,55	2,10	4,10	–
Dihydrotétrazine **2** *a*	–	5,58	2,10	1,95	4,08	7,05
Dihydrotétrazine **2** *b*	–	–	2,50	2,00	3,95	7,25
Tétrazine **3** *a*	–	6,70	2,35	2,05	4,34	–
Tétrazine **3** *b*	–	–	2,70	2,25	4,35	–

Pinner et Caro ([7]) n'avaient pas donné de structure définie du produit obtenu en traitant la ditolyltétrazine par la potasse alcoolique bouillante, tandis que Curtius ([8]) l'indiquait pour des tétrazines 3.6 dicarboxylées.

Nous avons étudié enfin l'action de l'hydrate d'hydrazine sur les nitriles tétrahydropyranniques chlorés [([3]), ([4])]. Avec le cyano-2 dichloro-3.3 tétrahydropyranne, l'hydrazine élimine l'acide chlorhydrique et le produit obtenu est identique à **2** *b*. Avec le cyano-2 chloro-3 tétrahydropyranne, nous isolons, à côté d'une quantité importante de dérivé **2** *a*, un produit jaunâtre dont l'oxydation nitreuse donne la :

Di-[chloro-3 tétrahydropyrannyl-2]-3.6 s-tétrazine :
$C_{12}H_{16}Cl_2N_4O_2$. Solide rouge grenat. F 175°. *Spectre ultraviolet* : λ (nm) (ε), 216 (2 090) et 260 (2 410).

En spectrographie RMN ([9]), les déplacements chimiques des principaux produits obtenus ont été rassemblés dans un tableau ci-avant, pour mieux évaluer les influences de l'halogène dans le cycle dihydropyrannique libre ou accolé au noyau tétrazinique.

Les analyses centésimales (« Rhône-Poulenc » et Professeur Dorme) sont correctes pour tous les produits décrits ([10]).

(*) Séance du 27 mars 1972.

([1]) R. H. Wiley, C. H. Jarboe et F. N. Hayes, *J. Org. Chem.*, 22, 1957, p. 835; J. Allegretti, J. Hancock et R. S. Knutson, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 1463; J. F. Geldard et F. Lions, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 318; P. Yates et O. Meresz, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 77; F. H. Case, *J. Heterocycl. Chem.*, 5, 1968, p. 431; Abdel Rahman, Kiva et Tolba, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 3871.

([2]) R. Charonnat et P. Fabiani, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1783.

([3]) O. Riobé, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1045.

([4]) O. Riobé et J. P. Martin, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1453.

([5]) P. Grammaticakis, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1262; 240, 1955, p. 1049.

([6]) Coulométrie effectuée par G. Le Guillanton, E. R. n° 14, C. N. R. S.

([7]) Pinner et Caro, *Chem. Ber.*, 27, 1894, p. 3288.

([8]) Curtius, Darapsky et Muller, *Chem. Ber.*, 40, 1907, p. 1176.

([9]) Les spectres RMN ont été effectués par M. A. Daver du Laboratoire de Recherches de l'École Supérieure d'Agriculture d'Angers, sur « Varian T 60 » (Référence interne TMS) et au Laboratoire de Chimie XIV du Professeur Maitte (Paris).

([10]) Ce travail a été effectué avec la collaboration technique de Mlle M. H. Hidrio et de M. J. Delaunay.

Équipe de Recherches C. N. R. S. n° 14,
Institut de Recherche Fondamentale
et Appliquée,
B. P. n° 858,
49-*Angers, Maine-et-Loire.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *La diphényl-1.3 naphto-(2.3 c) furanne quinone-5.8.* Note (*) de MM. **Yves Lepage** et **Daniel Villessot**, présentée par M. Léon Velluz.

Nous décrivons en série du diphényl-1.3 naphto-(2.3 *c*) furanne la première quinone présentant une certaine analogie avec l'anthraquinone-1.4. La structure de ce composé a été établie grâce à ses propriétés diéniques et philodiéniques. Son hydrogénation catalytique conduit à la γ-dicétone avec formation transitoire de son isomère diphénolique.

Nous avons établi précédemment que les diols **1** *a* et **1** *b* de la série du diphényl-1.3 naphto-(2.3 *c*) furanne subissent en présence d'acides des réactions conduisant, par ouverture du cycle furannique, à des *o*-dibenzoyl-naphtalènes **3** [([1]), ([2])].

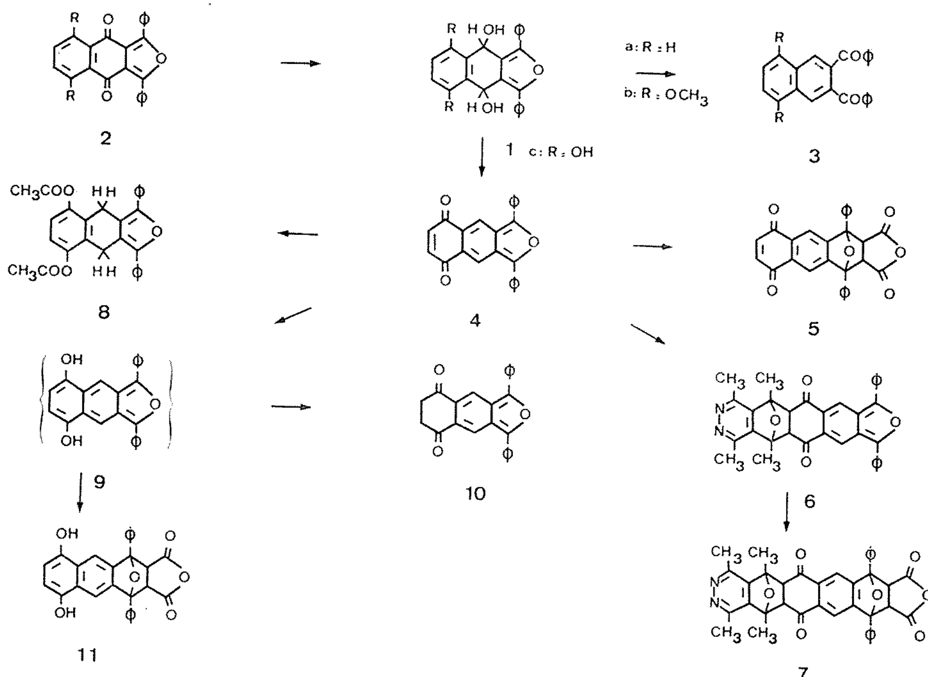
Ces observations nous ont incités à étudier les propriétés du composé de réduction **1** *c* de la quinone dihydroxylée **2** *c* qui pouvait soit réagir comme les diols précédents, soit se transformer, par suite d'une réaction analogue à celle des diols péri dihydroxylés de la série anthracénique ([3]), en un produit d'un type nouveau : la quinone **4**.

Effectivement, nous avons pu observer que la diphényl-1.3 dihydroxy-5.8 naphto-(2.3 *c*) furanne quinone-4.9 **2** *c* était réduite (KBH_4 en éthoxy-éthanol) en le diquinol dihydroxylé **1** *c* non isolé, qui par action des acides est déshydraté en la quinone **4** [aiguilles rouge sombre, (C_6H_6), F_{inst} 272°C (Analyse ([11]) : $C_{24}H_{14}O_3$, calculé %, C 82,27; H 4,03; trouvé %, C 82,33; H 4,13). Ultraviolet-visible : λ_{max} (nm) (log ε) : 280 (4,7), 480 (4,6) et 547 *i* (3,9). Infrarouge : $\nu_{CO} = 1660\ cm^{-1}$].

La structure de cette quinone **4** qui peut aussi bien réagir comme diène que comme philodiène, a pu être déterminée de façon indubitable par trois réactions de Diels-Alder. Elle réagit avec l'anhydride maléique pour donner (en chloroforme) le produit d'addition **5** [F_{inst} 176°C (déc.) (Analyse : $C_{28}H_{16}O_6$, calculé %, C 74,99; H 3,60; trouvé %, C 74,69; H 3,97)]. Ce composé **5** a un spectre ultraviolet-visible (λ_{max} 332 nm, log ε = 3,4) tout à fait comparable à celui de la naphtoquinone-1.4 ($CHCl_3$, λ_{max} = 335 nm, log ε = 3,5) ([4]). Elle se combine d'autre part avec un diène réactif comme la tétraméthyl-1.3.4.7 furo-(3.4 *d*) pyridazine ([5]) pour former l'époxyde **6** [cristaux rouges, F_{inst} 230°C (déc.) (Analyse : $C_{34}H_{26}N_2O_4$, calculé %, C 77,55; H 4,98; N 5,32; trouvé %, C 77,58; H 5,11; N 5,04)]. Ce composé **6**, très sensible à la lumière même à l'état solide, a un spectre ultraviolet-visible (λ_{max} = 430 nm, log ε = 4,0 et λ_{max} = 507 nm, log ε = 3,85) très proche de celui de la dicétone **10** décrite plus loin. Ce composé présente bien une structure apparentée au diphényl-1.3 isobenzofuranne puisqu'il réagit lui aussi très facilement avec l'anhydride maléique (en chloroforme) pour

fournir le composé **7** [cristaux blancs, F_{inst} 210°C (déc.) (Analyse : $C_{38}H_{28}O_7N_2$, calculé %, C 73,07; H 4,52; N 4,49; trouvé %, C 72,69; H 4,59; N 4,50)].

La quinone **4** par réduction acétylante (anhydride acétique, zinc, triéthylamine ou pyridine) conduit à un produit **8**, jaune pâle [F_{inst} 242°C (acétone)] dont le spectre ultraviolet [$\lambda_{max} = 333$ nm, $\log \varepsilon = 4,4$ et $\lambda_{inflexion} = 351$ nm, $\log \varepsilon = 4,1$] rappelle celui du diphényl-2.5 furanne ([6]) [$\lambda_{max} = 320$ nm,



$\log \varepsilon = 4,5$ et $\lambda_{inflexion} = 340$ nm, $\log \varepsilon = 4,3$]. Le spectre infrarouge présente une bande de carbonyles à 1745 cm^{-1} et une bande à 1195 cm^{-1} caractéristiques des acétates phénoliques ([7]). Le spectre RMN ([8]) [dans $CDCl_3$, avec $\delta_{TMS} = 0$, 6 H des CH_3COO- (*s*) à 2,37; 4 H en position-4.9 (*s*) à 3,92; 2 H vinyliques (*s*) à 7,00 et 10 H aromatiques (*m*) à 7,5] et l'analyse ($C_{28}H_{22}O_5$, calculé %, C 76,70; H 5,06; trouvé %, C 76,42; H 5,22) sont en accord avec la structure **8**. Cette réactivité particulière des sommets méso est bien connue en série anthracénique. Très récemment, Cava et coll. ont rapporté un fait semblable dans le cas du naphto-(2.3 *c*) thiophène ([9]).

En outre, la quinone **4** dans le tétrahydrofuranne et en présence de palladium sur charbon (5 %) fixe une molécule d'hydrogène en fournissant la dicétone **10** [F_{inst} 260°C (déc.) (Analyse : $C_{24}H_{16}O_3$, calculé %, C 81,80; H 4,58; trouvé %, C 81,67; H 4,84). Infrarouge : ν_{CO} : 1680 cm^{-1}]. Les cris-

taux rouge vif et les solutions de ce composé **10** qui présentent au jour, une fluorescence orangée [ultraviolet-visible : (DMF), $\lambda_{max} = 418$ nm, $\log \varepsilon = 3,6$ et $\lambda_{max} = 489$ nm, $\log \varepsilon = 3,6$] s'altèrent rapidement du fait de leur oxydation en quinone **4**.

Nous nous sommes alors demandé si la réduction de la quinone **4** en dicétone **10** se faisait directement ou s'il ne se formait pas dans une étape intermédiaire l'hydroquinone **9** instable s'isomérisant par la suite en dicétone **10**. L'affaiblissement de la coloration après élimination du catalyseur le donnait à penser.

Pour mettre en évidence la formation transitoire du diphénol **9** aux propriétés diéniques sans nul doute très accentuées, nous avons pensé le capter en faisant l'hydrogénation de la quinone **4** en présence d'anhydride maléique. Nous avons effectivement réalisé cette expérience qui nous a donné, outre un peu de dicétone **10**, le produit d'addition diénique **11**, incolore, F_{inst} 128°C, subissant très aisément la réaction rétrodiénique par laquelle la quinone **4** est régénérée. Le diphénol **11** n'a pu être analysé. Son spectre infrarouge présente des bandes caractéristiques de carbonyles d'anhydrides (1865 et 1785 cm^{-1}) et d'hydroxyles (3 630 cm^{-1}). Son spectre ultraviolet [(méthanol), $\lambda_{max} = 340$ nm] est d'autre part tout à fait comparable à celui du dihydroxy-1.4 naphtalène [10].

(*) Séance du 27 mars 1972.

(1) D. Villessot et Y. Lepage, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 85.

(2) Y. Lepage et D. Villessot, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1140.

(3) (*a*) A. Étienne et Y. Lepage, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1233; (*b*) Y. Lepage, *Ann.*, 4, 1959, p. 1140-1149; (*c*) Y. Lepage, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1141.

(4) E. A. Braude, J. S. Fawcett et A. A. Webb, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 1049.

(5) L. Lomme et Y. Lepage, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 4183.

(6) H. Schmid, M. Hochweber et H. V. Halban, *Helv. Chim. Acta.*, 30, 1947, p. 423.

(7) L. J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complexe Molecules*, Methuen and Co, London, 1966, p. 189.

(8) Enregistré sur appareil « Perkin-Elmer » par M. K. G. Wright (P. E. France).

(9) M. P. Cava, N. M. Pollack, O. A. Mamer et M. J. Mitchell, *J. Org. Chem.*, 36, 1971, p. 3932.

(10) C. J. P. Spruit, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 68, 1949, p. 309.

(11) Les analyses élémentaires ont été réalisées par M. E. Dorme et ses collaborateurs (Université de Paris-VI).

(12) Les spectres infrarouge (nujol) et ultraviolet (CH_2Cl_2) sont enregistrés sur des appareils « Perkin-Elmer » 337 et 137 U. V.

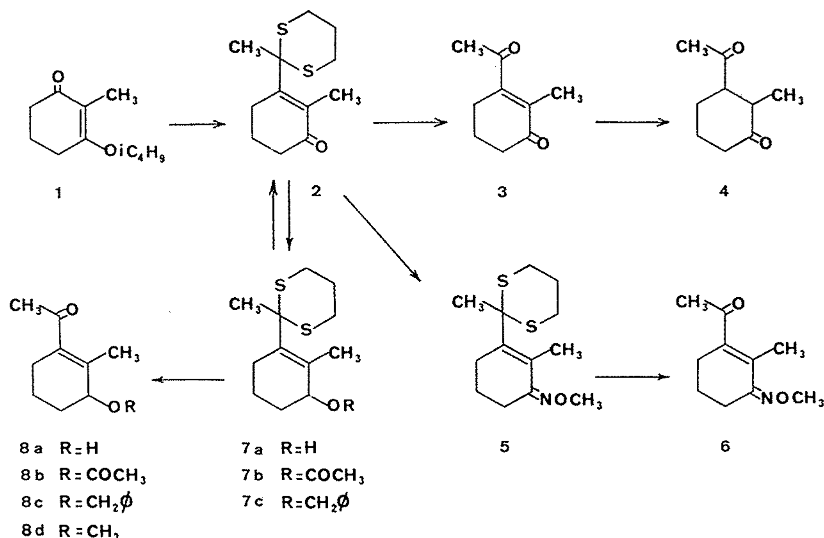
U. E. R.
des Sciences exactes et naturelles,
Laboratoire de Chimie organique A,
123, *rue Albert-Thomas,*
87-*Limoges,*
Haute-Vienne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de l'acétyl-3 méthyl-2 cyclohexène-2 one*. Note (*) de MM. **Marc Bonnet** et **François Winternitz**, transmise par M. Max Mousseron.

De nombreuses synthèses de molécules polycycliques de type stéroïde utilisent le système cyclohexène-2 one (1) comme produit de départ.

L'acétyl-3 méthyl-2 cyclohexène-2 one présente une structure susceptible de conduire à des intermédiaires intéressants.

Les dérivés lithiens des dithiannes-1.3 donnant des réactions d'addition de type nucléophile avec les groupements carbonyle [(2), (3), (4)] ont permis la préparation de l'acétylméthylcyclohexénone **3** et de dérivés sélectivement protégés. Ainsi, l'addition du lithio-2 méthyl-2 dithianne-1.3 à l'isobutoxy-3 méthyl-2 cyclohexène-2 one **1** (5) selon la méthode décrite par E. J. Corey (4) conduit à l'énone **2** (Rdt 65 %).



2, $C_{12}H_{18}OS_2$, F (éther, hexane) 73-74°; ultraviolet (12) : λ_{max} 248 nm ($\varepsilon = 12\,500$); infrarouge (KBr) : ν (C=O) 1670 cm^{-1}, ν (C=C) 1635 cm^{-1}; RMN (13) : 2,00 $\left(CH_3\!\!>\!C\!<\!\!{S \atop S}, s\right)$ et 2,22 (CH_3 sur la double liaison, *t*, J = 1,5); spectre de masse : M^+ 242.

L'hydrolyse sélective ([6]) de la fonction thiocétal de la cétone **2**, soit par le chlorure mercurique en présence d'oxyde mercurique en solution méthanol aqueux ([7]), soit par le mélange N-chlorosuccinimide-nitrate d'argent en solution aqueuse d'acétonitrile ([4]) ou encore par la chloramine T ([8]) conduit à l'acétyl-3 méthyl-2 cyclohexène-2 one **3**. La méthode par le chlorure mercurique a donné le meilleur rendement (89 %).

3, $C_9H_{12}O_2$, $\acute{E}_{0,4}$ 97-98°; ultraviolet: λ_{max} 244 nm (ε = 8 100); infrarouge (film): large absorption carbonyle à 1660-1700 cm^{-1}, ν (C=C) 1630 cm^{-1}; RMN : 1,80 (CH_3 sur la double liaison, *t*, J = 1,5) et 2,37 (CH_3—CO—, *s*); spectre de masse : M^+ 152.

La réduction de l'ènedione **3** par le zinc-acide acétique conduit à la dione-1.4 **4** (Rdt 90 %).

4, $C_9H_{14}O_2$, $\acute{E}_{0,04}$ 81-83°; infrarouge (CCl_4) : ν (C=O) forte absorption à 1710-1725 cm^{-1}; RMN : 1,01 (CH_3 sur le cycle, *d*, J = 3,5) et 2,17 (CH_3—CO—, *s*); spectre de masse : M^+ 154.

L'action du chlorhydrate de méthoxyamine ([9]) sur l'énone **2** conduit à la méthoxyiminocyclohexènone **5**.

5, $C_{13}H_{21}NOS_2$, F (éther, hexane) 64-65°; ultraviolet : λ_{max} 255 nm (ε = 13 100); RMN : 2,01 $\left(CH_3{>}C{<}^{S}_{S}, s\right)$, 2,37 ($CH_3$ sur la double liaison, *s* élargi) et 3,89 (CH_3—O—, *s*); spectre de masse : M^+ 271.

L'hydrolyse sélective de la fonction thiocétal du composé **5** par le chlorure mercurique en présence d'oxyde mercurique donne l'énone **6** (Rdt 80 %).

6, $C_{10}H_{15}NO_2$, ultraviolet : λ_{max} 268 nm (ε = 9 500); infrarouge (film) : ν (C=O) 1690 cm^{-1}, ν (C—O) 1050 cm^{-1}; RMN : 1,93 (CH_3 sur la double liaison, *s* élargi), 2,27 (CH_3—CO—, *s*) et 3,92 (CH_3—O—, *s*); spectre de masse : M^+ 181.

La réduction de l'énone **2** conduit au composé hydroxylé **7** *a* qui est oxydé en cétone par le bioxyde de manganèse.

7 *a*, $C_{12}H_{20}OS_2$, F (éther, hexane) 96-97°; infrarouge (KBr) : ν (OH) large absorption à 3300 cm^{-1}; RMN : 2,00 $\left(CH_3{>}C{<}^{S}_{S}, s\right)$, 2,30 ($CH_3$ sur la double liaison, *s* élargi) et 3,97 (H en α du OH, *m*); spectre de masse : M^+ 244.

7 *b*, $C_{14}H_{22}O_2S_2$, F (éther, hexane) 73-74°; infrarouge (KBr) : ν (C=O) 1745 cm^{-1}, ν (C—O—C) 1235 cm^{-1}; RMN : 2,00 $\left(CH_3{>}C{<}^{S}_{S}, s\right)$, 2,06 ($CH_3$—CO—O—, *s*), 2,13 ($CH_3$ sur la double liaison, *t*, J = 2) et 5,22 (H en α de l'acétate, *m*); spectre de masse : M^+ 286.

7 *c*, $C_{19}H_{26}OS_2$, F (éther, hexane) 89-90°; RMN : 1,97 $\left(\begin{matrix}CH_3\\ \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}S\\S\end{matrix}, s\right)$, 2,23 ($CH_3$ sur la double liaison, *s* élargi) et 3,72 ($C\underline{H}-O-CH_2-\varnothing$, *m*); spectre de masse : M^+ 344.

L'hydrolyse sélective du groupe thiocétal des composés **7** *a*, **7** *b* et **7** *c* par le chlorure mercurique en présence de carbonate de cadmium ([4]) ou de carbonate de calcium ([10]) conduit respectivement aux composés cétoniques **8** *a*, **8** *b*, et **8** *c*. D'autre part, le composé acétylé **8** *b* est obtenu directement à partir du composé hydroxylé **8** *a*.

8 *a*, $C_9H_{14}O_2$, infrarouge (film) : ν (C=O) 1690 cm^{-1}, ν (OH) 3 400 cm^{-1}; RMN : 1,90 (CH_3 sur la double liaison, *t*, J = 1), 2,23 (CH_3-CO-, *s*) et 4,01 (H en α du OH, *m*); spectre de masse : M^+ 154.

8 *b*, $C_{11}H_{16}O_3$, $\acute{E}_{0,01}$ 88-90°; infrarouge (film) : ν (C=O, acétyl) 1690 cm^{-1}, ν (C=O, acétate) 1730 cm^{-1}, ν (C—O—C) 1230 cm^{-1}; RMN : 1,78 (CH_3 sur la double liaison, *t*, J = 2), 2,08 (CH_3-CO-O, *s*), 2,27 (CH_3-CO, *s*) et 5,29 (H en α de l'acétate, *m*); spectre de masse : M^+ 196.

8 *c*, $C_{16}H_{20}O_2$, infrarouge (film) : ν (C=O) 1690 cm^{-1}; RMN : 1,88 (CH_3 sur la double liaison, *s* élargi), 2,22 (CH_3-CO-, *s*) et 3,79 ($C\underline{H}-O-CH_2-\varnothing$, *m*); spectre de masse : M^+ 244.

D'autre part, l'hydrolyse sélective des composés soufrés **7** *a*, **7** *b* et **7** *c* par le chlorure mercurique en solution méthanol aqueux (90/10) et en présence d'oxyde mercurique donne un mélange de deux produits, la cétone attendue **8** *a*, **8** *b* et **8** *c*, et un autre composé cétonique **8** *d* identifié comme étant l'acétyl-3 méthoxy-1 méthyl-2 cyclohexène-2 et provenant d'une méthoxylation de la position allylique.

8 *d*, $C_{10}H_{16}O_2$; infrarouge (film) : ν (C=O) 1690 cm^{-1}; RMN : 1,88 (CH_3 sur la double liaison, *s* élargi), 2,23 (CH_3-CO-, *s*), 3,39 (CH_3-O-, *s*) et 3,58 (H en α de $O-CH_3$, *m*); spectre de masse : M^+ 168.

Ce dernier produit est d'ailleurs le seul obtenu avec un rendement de 90 % lors de l'hydrolyse de l'acétoxythiocétal **7** *b* par le chlorure mercurique en solution méthanol/eau (80/20) et en présence d'oxyde mercurique. Nous n'avons pu mettre en évidence de produits d'addition sur le système énone ni de cétalisation [([2 b]), ([11])].

(*) Séance du 5 avril 1972.

([1]) T. B. Windholz et M. Windholz, *Angew. Chem. Int. Edit. Engl.*, 3, 1964, p. 353.
([2]) (*a*) D. Seebach, *Angew. Chem. Int. Edit. Engl.*, 8, 1969, p. 639; (*b*) D. Seebach, *Synthesis*, 1969, p. 17.
([3]) E. J. Corey et D. Seebach, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 4, 1965, p. 1075 et 1077.
([4]) E. J. Corey et D. Crouse, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 298.
([5]) A. Eschenmoser, J. Schreiber et S. A. Julia, *Helv. chim. Acta*, 36, 1953, p. 482.
([6]) E. J. Corey et B. W. Erickson, *J. Org. Chem.*, 36, 1971, p. 3553.
([7]) D. Seebach, B. W. Erickson et G. Singh, *Ibid.*, 31, 1966, p. 4303.

([8]) W. F. J. HUURDEMAN, H. WINBERG et D. W. EMERSON, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 3449.

([9]) J. H. FRIED et A. N. NUTILE, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 914.

([10]) E. J. COREY, B. W. ERICKSON et R. NOYORI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 1724.

([11]) D. SEEBACH et D. STEINMULLER, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 7, 1968, p. 619.

([12]) Les spectres ultraviolets sont déterminés en solution dans l'éthanol à 95° avec un appareil « Unicam » SP 800.

([13]) Les spectres de RMN sont déterminés en solution dans le chloroforme deutérié avec un appareil « Varian » A 60; *s* : singulet, *d* : doublet, *t* : triplet, *m* : multiplet; les déplacements chimiques sont exprimés en δ (10^{-6}).

([14]) Les spectres de masse sont déterminés avec un appareil « C. E. C. » 21.110 C, sous 70 eV.

Laboratoire de Recherches associé n° 30 du C. N. R. S.,
E. N. S. C. M.,
8, *rue de l'École Normale,*
34-*Montpellier,*
Hérault.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS
ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination des coefficients d'interdiffusion dans les alliages liquides* SnAg *et* SnSb. Note (*) de MM. **Claude Potard**, **André Teillier** et **Pierre Desré**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs mesurent les coefficients d'interdiffusion dans les alliages liquides SnAg et SnSb dans une gamme de concentration atomique $0{,}5 < x_{Sn} < 1$ et en déduisent les mobilités. Une brève description de la méthode utilisée est présentée.

La méthode expérimentale permettant de déterminer les coefficients d'interdiffusion dans les alliages liquides SnAg et SnSb à 530°C consiste en la réalisation de couples de diffusion constitués par la jonction de deux alliages liquides de compositions différentes contenus dans des capillaires afin d'éviter tout phénomène de convection.

La cellule de mesure en graphite est du type à cisaillement. Elle est constituée de deux tubes capillaires formés par un empilement de tronçons élémentaires qui peuvent être amenés en position coaxiale à l'instant initial. A l'issue du recuit de diffusion une commande externe permet de séparer ces tronçons. L'utilisation des radioctracteurs (^{110}Ag, ^{124}Sb) permet l'analyse des prélèvements ainsi obtenus par spectrométrie γ.

La technique opératoire, utilisant le sectionnement à l'état liquide, présente l'avantage d'atteindre un profil de concentration fidèle, contrairement à celui obtenu par la méthode classique de la trempe, où les ségrégations et les variations de volume à la solidification perturbent sensiblement les résultats.

L'exploitation des profils de concentration $x(z)$, exprimée en fractions atomiques, est faite par la méthode de Boltzman-Matano [1] en négligeant l'effet de volume. Le coefficient d'interdiffusion est déduit de la relation suivante :

$$\tilde{D} = -\frac{1}{2t}\frac{\int_{x}^{x} z\,dx}{\left(\frac{dx}{dz}\right)_{x}},$$

t est le temps de recuit de diffusion.

TABLEAU I

x_{Ag} (at).	α	10^{-5} cm^2.s^{-1} $\tilde{D}_{AgSn}$	D^{AgSn}_{Ag*}	D^{AgSn}_{Sn*}
0,002..........	1	5,91	5,91	–
0,01...........	1	5,88	5,90	4,40
0,062..........	0,97	5,52	5,85	4,02
0,149..........	0,89	4,88	5,80	3,70
0,201..........	0,40	2,10	5,52	3,50
0,310..........	0,94	4,36	5,30	3,20
0,494..........	1,20	4,92	5,12	3,04

TABLEAU II

x_{Sb} (at).	α	10^{-5} cm^2.s^{-1} $\tilde{D}_{SbSn}$	D^{SbSn}_{Sb*}	D^{SbSn}_{Sn*}
0,001..........	1	5,77	5,77	–
0,010..........	1,01	5,86	5,80	6,01
0,069..........	1,09	6,43	5,90	5,87
0,150..........	1,19	7,06	5,92	5,80
0,298..........	1,59	8,66	5,42	5,51
0,350..........	2,10	10,80	5,11	5,30
0,400..........	1,47	7,31	4,86	5,14
0,501..........	1,13	5,20	4,30	4,80

La position de l'interface de Matano, prise comme origine des distances z, est définie par l'équation.

$$\int_{x-\infty}^{x+\infty} z\,dx = 0,$$

où $x+\infty$ et $x-\infty$ sont les concentrations constantes aux extrémités du couple de diffusion.

Les valeurs des coefficients d'interdiffusion, ainsi obtenues, sont portées dans les tableaux I et II, colonne 3 et représentées en fonction de la concentration sur les figures 1 et 2. Il faut souligner les valeurs extrêmes très marquées des coefficients d'interdiffusion pour les deux systèmes envisagés.

Pour un système AB, le coefficient d'interdiffusion est relié aux coefficients d'autodiffusion D^{AB}_{A*} et D^{AB}_{B*} qui traduisent les mobilités atomiques, par la relation de Darken-Dehlinger (2) :

$$(1) \qquad \tilde{D} = [x_B\, D^{AB}_{B*} + x_A\, D^{AB}_{B*}]\, \alpha,$$

où $\alpha = 1 + (\partial \ln \gamma_A / \partial \ln x_A)$ est le « facteur thermodynamique ». γ_A est le coefficient d'activité de A dans AB. Les variations des mobilités D^{AB}_{A*} et D^{AB}_{B*} avec la concentration étant moins marquées que celles de $\tilde{D}$ les

coefficients D_{A*}^{AB} et D_{B*}^{AB} peuvent être estimés à partir de deux équations du type (1) écrites pour deux concentrations différentes mais relativement voisines. Les grandeurs thermodynamiques de mélange nécessaires pour calculer α sont relevées dans la compilation de Hultgren ([3]). Les valeurs des mobilités ainsi obtenues pour les deux systèmes sont portées dans les tableaux I et II. Il faut remarquer que, pour les alliages dilués d'argent et d'antimoine dans l'étain, la mobilité du soluté s'identifie au coefficient d'interdiffusion mesuré. Par ailleurs, dans le cas des alliages dilués où le

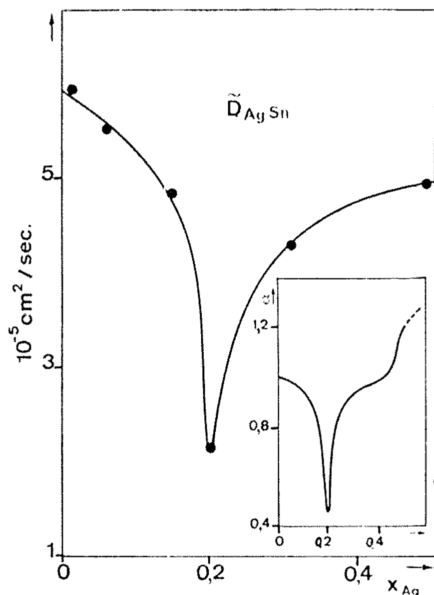


Fig. 1

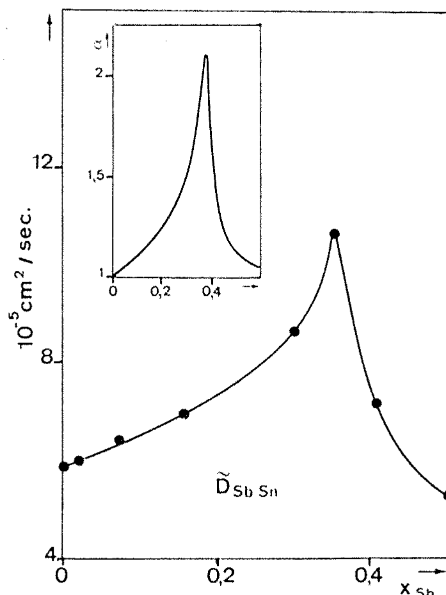


Fig. 2

coefficient d'interdiffusion n'est fonction que de la température, les auteurs ont pu déterminer l'énergie d'activation de diffusion dans le système SnAg : $E_{Ag}^{Sn} = -2\,500$ cal/at-g, le coefficient $\tilde{D}_{0Ag}^{Sn}$, préexponentiel, ayant pour valeur $\tilde{D}_{0Ag}^{Sn} = 2{,}8.10^{-4}$ cm^2.s^{-1}. En ce qui concerne les alliages dilués SbSn nos déterminations confirment les résultats obtenus par Niwa ([4]) : $E_{Sb}^{Sn} = -2\,800$ cal/at-g, $D_{0Sb}^{Sn} = 3{,}3.10^{-4}$ cm^2.s^{-1}.

Les figures 1 et 2 montrent que les variations de $\tilde{D}$ avec la concentration sont analogues à celle du facteur thermodynamique α. En particulier, les compositions correspondant aux extrémums de $\tilde{D}$ et α sont très voisines.

Il faut souligner l'influence prépondérante du facteur thermodynamique sur l'évolution du coefficient d'interdiffusion avec la concentration comparativement à celle du facteur de mobilité. Cette propriété est évidemment traduite par la loi de Darken dont on peut trouver dans les résultats présentés une justification qualitative.

Le facteur thermodynamique α est significatif des interactions dans l'alliage. Il peut être exprimé en fonction des coefficients d'interaction thermodynamique $(\partial \ln \gamma_{Ag}/\partial x_{Ag})$ pour le système AgSn et $(\partial \ln \gamma_{Sb}/\partial x_{Sb})$ pour le système SbSn qui traduisent respectivement par leur signe négatif ou positif les attractions ou répulsions entre les atomes solutés Ag ou Sb et en première approximation, par leur valeur absolue, l'importance de ces effets. Ainsi le minimum du paramètre α observé pour le système Ag Sn auquel correspond une valeur négative du coefficient d'interaction, c'est-à-dire une valeur maximale d'attraction entre atomes de soluté, peut être rapproché, indépendamment du formalisme de Darken, du minimum correspondant du coefficient d'interdiffusion. Par ailleurs, au maximum du facteur α observé dans le système SnSb, correspond une valeur maximale de la répulsion entre atomes de soluté qui peut être rapprochée du maximum correspondant du coefficient d'interdiffusion. De plus, il faut remarquer que les interactions chimiques entre les solutés Ag ou Sb avec la matrice Sn sont faibles ([2]), ce qui peut étayer la discussion précédente basée sur les attractions ou répulsions entre les atomes de soluté.

Étude réalisée grâce à l'appui de la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique.

(*) Séance du 28 février 1972.

([1]) C. Matano, *Jap. J. Phys.*, 8, 1933, p. 109.
([2]) L. S. Darken, *Trans. A. I. M. E.*, 175, 1948, p. 184.
([3]) R. Hultgren, R. L. Orr, P. D. Anderson et K. K. Kelley, *Selected values of thermodynamic properties of metals and alloys*, Wiley, New York, 1963.
([4]) K. Niwa, N. Shimoji, S. Kado, Y. Watanabe et T. Yokokawa, *Trans. A. I. M. E.*, 207, 1957, p. 96.

Cl. P. et A. T. :
Département de Métallurgie,
Centre d'Études nucléaires
de Grenoble,
Cedex 85,
38-*Grenoble-Gare, Isère;*
P. D. :
Laboratoire de Thermodynamique
et Physicochimie métallurgiques
associé au C. N. R. S.,
E.N.S.E.E.G.,
Domaine Universitaire,
38-*Saint-Martin-d'Hères,*
Isère.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Adsorption des paraffines normales liquides en multicouche quasi cristalline sur un carbone graphitisé.* Note (*) de M. **Louis Robert**, présentée par M. Georges Champetier.

La formation de plusieurs couches de molécules dans un état quasi cristallin lors de l'adsorption de paraffines normales liquides sur un carbone graphitisé est confirmée d'une part par l'examen de l'isotherme d'adsorption apparente du *n*-hexadécane à partir de ses mélanges avec le *n*-octane et d'autre part à partir de la chaleur d'immersion du carbone graphitisé dans les paraffines normales liquides. On a pu calculer le nombre moyen de couches formées à 20°C sur le noir « Graphon » dans le cas des paraffines normales en C_{16} et C_{14}.

Un certain nombre de faits montrent que les paraffines normales à longues chaînes s'adsorbent de façon particulièrement intense à la surface des carbones graphitisés :

a. l'exaltation de l'adsorbabilité : l'adsorbabilité relative du *n*-hexadécane reste inférieur à celle du benzène sur les noirs de carbone non graphitisés, alors qu'elle devient supérieure à celle du benzène sur le noir graphitisé « Graphon » (1);

b. l'exaltation de la chaleur d'immersion du graphite et du noir « Graphon » dans les paraffines normales liquides à longues chaînes [(2) à (5)], phénomène que nous examinerons en détail plus loin;

c. l'anomalie de densité de la phase adsorbée sur le noir « Graphon » immergé dans les paraffines normales liquides, amenant à admettre l'existence de plusieurs couches de molécules adsorbées dans un état quasi cristallin (6);

d. un quatrième phénomène, l'adsorption des mélanges liquides binaires permet de confirmer une adsorption en multicouches. Aveyard (7) a étudié l'adsorption du mélange *n*-hexadécane + *n*-octane sur noir « Graphon » à 20°C. En transformant les quantités de *n*-hexadécane apparemment adsorbées, mesurées par cet auteur, $\delta X_A = n_0 \Delta X_A/m$, en quantités adsorbées en excès selon la définition de Gibbs, soit $n_A^a = \delta X_A/(1 - X_A)$, nous obtenons l'isotherme indiquée dans la figure 1. En portant la valeur $(n_A^s)^0$ correspondant à une couche unimoléculaire de *n*-hexadécane dont l'aire d'encombrement superficiel sur un carbone graphitisé vaut 112 Å² (8), on voit qu'on a rapidement la formation de plus d'une monocouche de molécules adsorbées. Quand la fraction molaire de l'hexadécane, X_A, tend vers 1, n_A^a tend vers 1,64 $(n_A^s)^0$. La quantité réellement adsorbée, n_A^s, ne pouvant être que supérieure à n_A^a, on assiste donc avec le *n*-hexadécane seul à la formation d'au moins 1,64 monocouches adsorbées, en supposant que l'organisation des molécules est la même dans les couches supérieures que dans la couche unimoléculaire au contact direct avec le solide.

Il reste à voir si le phénomène d'exaltation de la chaleur d'immersion peut s'expliquer par la formation de plusieurs couches de molécules se trouvant dans un état quasi cristallin. Rappelons que les chaleurs d'immer-

sion du noir « Graphon » dans les paraffines normales montrent un rapide accroissement en fonction de la longueur de leur chaîne, comme nous l'avions montré en 1963 [(2), (3)]. Ce fait a été confirmé depuis [(4), (5)]. Nous avions proposé alors une explication de cette exaltation de la chaleur d'immersion par l'hypothèse de la formation d'une phase adsorbée où les molécules se trouveraient dans un état quasi solide, la formation de cet état très organisé étant facilitée par la grande homogénéité de surface du noir « Graphon » .Il restait à définir l'excès de chaleur d'immersion provenant de la formation de cette phase adsorbée quasi cristalline.

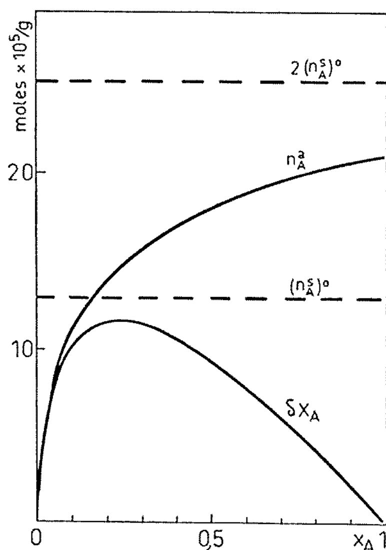


Fig. 1

Nous avons montré récemment (8) que l'on peut en première approximation écrire la relation suivante entre le potentiel d'adsorption d'une molécule d'un composé sur le plan de base d'un cristal de graphite et la chaleur d'immersion, h_i^0, de ce solide dans le composé à l'état liquide :

$$-\varphi_a = 1{,}44\,\sigma\,(h_i^0 + h_L) \quad (\text{cal.mole}^{-1}),$$

où h_i^0 et h_L, l'enthalpie superficielle du composé liquide, sont exprimés en ergs par centimètre carré et où σ est l'aire d'encombrement superficiel de la molécule adsorbée, exprimée en angströms carrés.

D'autre part, on peut écrire φ_a et σ en fonction de n, nombre d'atomes de carbone de la paraffine normale, selon (8) :

$$-\varphi_a = 1900\,(n + 0{,}44) \quad (\text{cal.mole}^{-1}),$$

$$\sigma = 6{,}06\,(n + 15) \quad (\text{Å}^2).$$

Les valeurs théoriques des chaleurs d'immersion peuvent ainsi être calculées. Dans la figure 2 sont portées les valeurs calculées, $h_{i(\text{cal})}^0$,

ainsi que les valeurs expérimentales, $h^0_{i(\text{exp})}$. On se rend bien compte de l'excès des chaleurs d'immersion expérimentales en fonction de *n*.

En supposant la formation de *c* couches unimoléculaires dans la phase adsorbée, l'organisation des molécules dans ces couches étant la même que dans la couche au contact du solide, on peut calculer l'excès de chaleur en calorie par mole; soit

$$Q_c = \frac{1,44\,\sigma\,(h^0_{i(\text{exp})} - h^0_{i(\text{cal})})}{c}.$$

Si on admet que cet excès de chaleur molaire est égal à la chaleur molaire

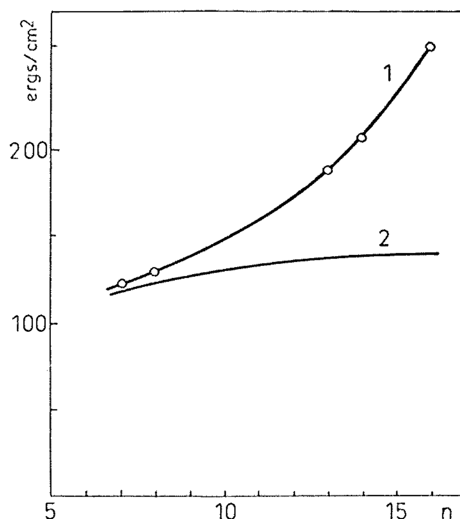


Fig. 2

Courbe 1 : h_i^0 (exp), courbe 2 : h_i^0 (cal).

de cristallisation de la paraffine, on peut déduire les valeurs de *c* à 20°C (colonne 1) :

	(1)	(2)	(3)
n-hexadécane...............	1,58	1,64	1,75 à 1,9
n-tétradécane...............	0,95	–	0,95 à 1,05

On peut comparer ces valeurs à celle que nous avons déduites de l'adsorption à partir d'un mélange binaire (où on ne préjuge pas d'ailleurs de l'état quasi cristallin ou amorphe de la phase adsorbée) et à celles (colonne 3) que l'on peut déduire des résultats de Findenegg ([6]) en admettant une épaisseur des couches de paraffines dans l'état quasi cristallin comprise entre 4 et 4,4 Å. L'ensemble des valeurs de *c*, obtenues par des voies indépendantes, est cohérent.

Pour en revenir à l'adsorption à partir des mélanges binaires liquides, nous avions signalé la possibilité d'adsorption en multicouche par démixion interfaciale dans le cas de mélanges binaires à forte déviation positive ([3]). Il faut

donc retenir un autre cas d'adsorption en multicouche que l'on pourrait appeler adsorption en multicouche par « cristallisation interfaciale », phénomène pouvant se produire sur un solide de surface très homogène quand le composé possédant la plus forte adsorbabilité s'adsorbe avec une orientation favorable au développement d'une organisation cristalline et quand la température à laquelle a lieu l'adsorption est assez proche de la température de cristallisation du composé.

(*) Séance du 10 avril 1972.

(1) L. Robert, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2302.
(2) L. Robert, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 655.
(3) L. Robert, *Rev. gén. Caoutchouc*, 41, 1964, p. 371.
(4) J. H. Clint, J. S. Clunie, J. F. Goodman et J. R. Tate, *Nature*, 223, 1969, p. 51.
(5) D. H. Everett et G. H. Findenegg, *J. Chem. Therm.*, 1, 1969, p. 573.
(6) G. H. Findenegg, *J. coll. interface Sci.*, 35, 1971, p. 249.
(7) R. Aveyard, *Trans. Faraday Soc.*, 63, 1967, p. 2778.
(8) L. Robert, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
(9) L. Robert, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 309.

Faculté des Sciences,
Département de Chimie,
2, *rue Didouche-Mourad, Alger,*
Algérie.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Interactions moléculaires orientées entre alcanes normaux et cyclanes.* Note (*) de MM. **Bernard Lemaire**, **Georges Fourche** et **Pierre Bothorel** [1], transmise par M. Adolphe Pacault.

Des interactions moléculaires orientées entre alcanes normaux et solvants cyclaniques ont été mises en évidence par Diffusion Rayleigh Dépolarisée. L'exaltation dans certains solvants de l'anisotropie optique moléculaire de ces alcanes est attribuée à la stabilisation préférentielle des séquences *trans*.

Des interactions moléculaires orientées à l'état liquide ont été mises en évidence par Diffusion Rayleigh Dépolarisée (D. R. D.) [(2) à (7)]. C'est ainsi que nous avons montré qu'il existe des corrélations d'orientation entre les chaînes d'alcanes normaux [(2), (3)] ou entre molécules aromatiques (4). Des associations mixtes du même type existent entre chaînes aliphatiques et composés aromatiques [(5) à (7)]. Par ailleurs, on sait que les stéroïdes, comme le cholestérol, comportent une partie cyclanique et que leur interaction avec les chaînes lipidiques est à la base d'un système régulateur des propriétés des membranes biologiques. Nous avons voulu savoir si des corrélations d'orientation peuvent exister dans un milieu fluide entre ces chaînes et des composés cyclaniques.

Dans ce but, nous avons étudié par D. R. D. l'anisotropie optique moléculaire moyenne $\langle \gamma_n^2 \rangle$ d'alcanes normaux (n est le nombre d'atomes de carbone) en solution diluée dans le tétrachlorure de carbone et quelques solvants cyclaniques à 25°C (*voir* tableau I). Les conditions expérimentales ont été décrites précédemment (5). Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un nouvel appareil « Gamma diffusomètre » (13). La précision sur $\langle \gamma_n^2 \rangle$ est de 3 à 4 % environ. Nous constatons que pour une même chaîne d'alcane son anisotropie optique moléculaire apparente varie de façon importante suivant la nature du solvant. Ainsi, par exemple, les valeurs obtenues dans le cyclohexane et la décaline *trans* diffèrent en valeur relative de 13 à 22 %. Cette variation pourrait être due au moins partiellement à l'effet de champ interne qui modifierait ainsi les anisotropies moléculaires observées. En effet, l'anisotropie $\langle \gamma_n^2 \rangle$ a été calculée à l'aide du modèle de champ de Lorentz, dont l'imperfection est bien connue. Cependant, on peut remarquer que des solvants d'indice de réfraction très sensiblement égaux, tels que le cyclohexane ($n_{25}^{5461} = 1,42540$) et le triméthylcyclohexane ($n_{25}^{5461} = 1,42712$) conduisent à des anisotropies optiques moléculaires $\langle \gamma_n^2 \rangle$ très différentes; par exemple, pour le tridécane normal, on a respectivement 13,75 et 17,22 Å^6 soit 25 % d'écart. Or, dans deux milieux de même indice de réfraction, le choix du modèle de champ influe peu sur les valeurs calculées de γ^2. On ne peut donc pas lui attribuer les écarts observés dans ces deux

TABLEAU I

$\langle \gamma_n^2 \rangle$ en $Å^6$

n	CCl_4 (1,45980) (*)	Cyclohex. (1,42540) (*)	Ter. but. cyclohex. (1,44678) (*)	Décaline *cis* (1,48045) (*)	Décaline *trans* (1,46930) (*)	Triméthyl-1.3.5 cyclohex. (1,42712) (*)
6...	3,67	4,29	–	4,88	4,88	5,05
7...	4,51	5,42	5,80	6,05	6,21	–
8...	5,75	6,63	7,11	7,74	8,04	–
9...	6,75	8,05	–	–	–	–
10...	7,81	9,72	10,21	11,26	12,00	11,96
11...	9,03	10,86	–	12,36	14,47	13,94
12...	10,21	12,65	–	–	–	–
13...	10,89	13,75	15,36	15,79	16,81	17,22
14...	12,15	15,07	–	–	–	–
15...	13,24	16,49	–	18,14	20,52	22,54
16...	14,21	17,99	19,26	19,86	22,50	24,50

(*) Indice de réfraction à 25°C et pour une longueur d'onde $\lambda = 5\,461$ Å.

solvants de même indice. Afin d'interpréter les anisotropies optiques moléculaires de ces composés, on est conduit à envisager l'existence d'interactions entre les chaînes d'alcanes et le solvant. De façon à caractériser ces interactions, nous avons essayé de rendre compte des résultats expérimentaux à l'aide du seul modèle des isomères de rotation ([8]). Ce modèle introduit deux paramètres : la différence d'énergie de rotation interne $\Delta U_0''$ entre les isomères *trans* et gauche appartenant à une séquence à trois liaisons de la molécule et un paramètre d'anisotropie optique Γ lié à chaque liaison du squelette. Dans le cas d'une solution idéale, c'est-à-dire dans laquelle il n'y a pas d'interactions préférentielles soluté-solvant, l'énergie $\Delta U_0''$ est spécifique des interactions intramoléculaires; de même, le paramètre Γ est une grandeur intrinsèque liée à la structure électronique de chaque liaison de la chaîne. Au contraire, dans le cas où il existe des interactions solvant-chaîne les paramètres $\Delta U_0''$ et Γ dépendent de celles-ci. Aussi, afin d'évaluer les paramètres $\Delta U_0''$ et Γ des chaînes dans un solvant donné, nous avons déterminé le couple ($\Delta U_0''$, Γ) qui rend le mieux compte, selon la méthode des moindres carrés, des résultats expérimentaux obtenus pour les différentes chaînes. Nous avons porté dans le tableau II les valeurs de $\Delta U_0''$ et Γ obtenues, ainsi que leur domaine d'erreur. On remarque que la différence d'énergie $\Delta U_0''$ entre les isomères des alcanes normaux est plus petite (700 cal.mole^{-1}) quand la chaîne est en solution dans le tétrachlorure de carbone, molécule quasi « sphérique » que dans les autres solvants considérés de forme anisotrope. Cette exaltation qui est la plus

grande dans la décaline *trans* (1100 cal.mole^{-1}) et le triméthyl-1.3.5 cyclohexane (1170 cal.mole^{-1}), molécules dont la forme est celle d'ellipsoïdes aplatis, est largement significative.

TABLEAU II

	CCl_4	Cyclohex.	Ter. but. cyclohex.	Décaline *cis*	Décaline *trans*	Triméthyl-1.3.5 cyclohex.
$\Delta U''_0$ (cal.mole^{-1})...	700	890	920	850	1100	1170
	± 100	± 100	± 100	± 100	± 110	± 120
Γ (Å^2)...........	0,85	0,86	0,88	0,93	0,87	0,87
	± 0,02	± 0,02	± 0,02	± 0,02	± 0,02	± 0,02

En ce qui concerne Γ, mis à part le cas de la *cis*-décaline, la variation maximale est de 4 % alors que la précision sur ce paramètre est de ± 2 %; on peut donc considérer Γ comme sensiblement constant dans tous ces solvants. Dans le cas de la *cis*-décaline, nous constatons une légère exaltation de Γ difficile à expliquer actuellement, le même résultat a déjà été constaté par ailleurs dans d'autres études effectuées au laboratoire (5).

On sait qu'une augmentation de la différence d'énergie de rotation interne $\Delta U''_0$ correspond à un accroissement de la probabilité de l'isomère *trans* et donc à une plus grande rigidité de la chaîne. Il est possible d'interpréter cette stabilisation des conformations *trans* dans les solvants anisotropes de la façon suivante : quand une des molécules de solvant se présente devant une séquence d'alcane entièrement *trans*, et donc étendue, les atomes de carbone et d'hydrogène des deux molécules peuvent se trouver à très courte distance, ce qui n'est pas possible avec une séquence gauche; il existera ainsi entre le solvant anisotrope et la séquence étendue une énergie d'interaction de London supérieure à celle qui peut exister avec une séquence gauche. Il existerait ainsi dans la valeur expérimentale de $\Delta U''_0$ un terme d'énergie d'interaction intermoléculaire qui s'ajouterait à l'énergie de rotation interne de la chaîne et qui tendrait à stabiliser préférentiellement les séquences étendues. D'après cette hypothèse, il est logique que la décaline *trans* et le triméthyl-1.3.5 cyclohexane, présentant une plage plus grande que le cyclohexane, conduisent à la valeur la plus élevée de $\Delta U''_0$. Le tertiobutylcyclohexane et la décaline *cis* offrent pratiquement le même site plan d'interaction que le cyclohexane, et on remarque que la valeur de $\Delta U''_0$ est pratiquement la même dans ces trois solvants. Les molécules de tétrachlorure de carbone, quasi sphériques, ne pourraient pas interagir plus avec les séquences *trans* qu'avec les gauches, et la valeur de $\Delta U''_0$ observée dans ce solvant devrait être celle du composé gazeux. Il y a en effet un bon accord entre notre valeur (700 cal.mole^{-1}) et celles déterminées dans les alcanes gazeux par divers expérimentateurs [(9) à (12)].

En conclusion, il est possible d'interpréter la variation de l'anisotropie optique moyenne $\langle \gamma_n^2 \rangle$ de cette série d'alcanes normaux dans les solvants cyclaniques par l'existence de corrélations d'orientation entre les molécules de solvant et les séquences étendues des chaînes. Il reste à démontrer que l'excès d'énergie d'interaction entre une molécule de solvant et une séquence étendue d'alcane, quand elles se placent parallèlement et à courte distance, est bien de l'ordre de grandeur des différences observées entre les valeurs expérimentales de ΔU_0^n. Des résultats préliminaires obtenus récemment semblent confirmer cette hypothèse.

(*) Séance du 27 mars 1972.

(1) Avec la collaboration technique de M. J.-P. Desmazes.

(2) P. Bothorel, C. Clément et P. Maraval, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 568; 265, série C, 1967, p. 1068.

(3) P. Bothorel, *J. Colloïd Sci.*, 27, 1968, p. 529.

(4) J. R. Lalanne, *J. Phys.*, 30, 1969, p. 643.

(5) C. Such, C. Clément et P. Bothorel, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 228.

(6) P. Bothorel, E. Dulos et J. P. Desmazes, *Comptes rendus*, 272, série D, 1971, p. 1683.

(7) P. Bothorel, E. Dulos, J. P. Desmazes et B. Le Grives, *Comptes rendus*, 273, série D, 1971, p. 1231-1344.

(8) B. Lemaire et G. Fourche, *J. Polymer Sci.*, Part A 2, 9, 1971, p. 961-981.

(9) K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.*, 8, 1940, p. 11.

(10) K. Ito, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 2320.

(11) N. P. Borisova et M. V. Volkenstein, *Zh. Strukt. Khim.*, 2, 1961, p. 469.

(12) R. A. Bonham et L. S. Bartell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 3491.

(13) P. Bothorel et J. J. Piaud, Licence C.N.R.S. n° 102 348, 1967.

Centre de Recherches Paul Pascal,
Domaine Universitaire,
33-Talence,
Gironde.

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude de l'influence des prétraitements électrochimiques sur les propriétés d'une électrode de platine en milieu* H_2SO_4, N. Note (*) de Mme **Éliane Momot** et M. **Guy Bronoël**, présentée par M. Georges Champetier.

Le mécanisme de l'oxydation anodique du platine ne peut actuellement être considéré comme élucidé. En particulier, lorsque l'on veut rendre compte de la forme des courbes $I = f(t)$, obtenues en réponse à une impulsion potentiostatique, on a pu montrer qu'un mécanisme simple ne pouvait être invoqué et qu'il convenait, par exemple, de faire appel à l'association de phénomènes tels que la réorganisation des dipôles d'eau, dans la double couche, ou à des effets d'interaction dans la couche adsorbée [(1), (2)]. Malheureusement, la formulation de telles hypothèses implique l'apparition, dans les équations caractéristiques, d'un certain nombre de constantes dont l'ajustement des valeurs permet toujours l'identification des fonctions théoriques avec les formes observées.

En particulier, dans toutes ces expressions, figure le nombre n_0 d'atomes de platine, par centimètre carré de surface apparente, susceptible de réagir, grandeur dont la valeur n'est pas fixée. Il paraît donc indispensable, pour préciser le mécanisme réactionnel, de recourir à l'analyse d'autres données expérimentales permettant, entre autre, d'atteindre la valeur du paramètre n_0.

Cette étude porte essentiellement sur l'analyse, d'une part de mesures de la capacité différentielle de couche double, et d'autre part, des quantités d'électricité, q, correspondant à l'obtention, à un potentiel donné, d'un recouvrement stationnaire.

Nous admettrons, suivant l'hypothèse classique de Frumkin (3), que la capacité différentielle mesurée est reliée au recouvrement θ suivant l'expression

$$C_m = C_M^0 \rho (1 - \theta) + C_{0x}^0 \rho\theta, \qquad (1)$$

avec

C_M^0, capacité spécifique du métal nu ($\theta = 0$);

C_{0x}^0, capacité spécifique du métal complètement recouvert ($\theta = 1$)

et ρ le taux de rugosité. Cette expression, qui ne tient pas compte des effets de l'adsorption spécifique, sera particulièrement valable à potentiel constant. Lorsque les mesures de capacité seront effectuées à différents potentiels, l'utilisation de cette expression reviendra à considérer que les

effets dus aux variations de recouvrement en espèces ioniques adsorbées sont négligeables devant les variations dues au recouvrement θ en forme oxydée.

A un potentiel de l'ordre de 350 mV/EHN, il est vraisemblable que la surface de l'électrode de platine ne comporte ni oxyde superficiel ni hydrogène adsorbé. Dans ces conditions, une mesure de la capacité différentielle conduit à la détermination de $\rho C''_M$. Par ailleurs, la courbe $C_m = f(E)$

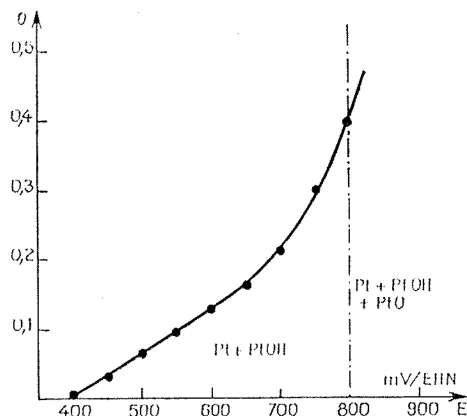


Fig. 1. — Courbe θ (recouvrement en PtOH) $= f(E)$.
Pt, dans H_2SO_4, N à 22°C.

présentant un palier, à partie de 1000 mV/EHN, il est probable que $\rho C''_{0x}$ soit au plus égal, à la valeur de la capacité prise à ce palier. Le recouvrement en oxyde θ étant égal à q/q_0 où q_0 est la quantité d'électricité correspondant à un recouvrement maximal, l'équation (1) peut s'écrire :

(2) $$q_0 = q\,\frac{\rho C''_M - \rho C''_{0x}}{\rho C''_M - C_m}.$$

On peut donc, connaissant q, $\rho C''_M$, $\rho C''_{0x}$ et C_m, déterminer q_0 ; or, le taux de rugosité ρ est égal au rapport q_0/q^*_0, où q^*_0 est la quantité théorique d'électricité produite par l'oxydation d'une surface de platine ayant une aire réactionnelle idéale de 1 cm². q^*_0 est calculable en connaissant la répartition des principaux plans cristallins pour la surface unitaire considérée.

Des déterminations expérimentales ont été effectuées sur un échantillon de platine polycristallin ayant subi, après polissage mécanique, 20 cycles de traitements électrochimiques du type Gilman [4]. L'électrolyte est une solution H_2SO_4, N, la température étant maintenue à 22°C.

La détermination de la quantité, q, d'électricité correspondant à l'oxydation de la surface en son état stable, au potentiel E, est effectuée en

intégrant la courbe $I = f(t)$ obtenue en réponse à une impulsion potentiostatique de niveau E, l'électrode étant initialement au potentiel $E_0 = 350$ mV. De cette quantité intégrale doit être soustraite la quantité correspondant aux effets capacitifs.

La capacité différentielle est mesurée par une méthode galvanostatique en déterminant, dans des temps très courts, < 50 µs, la pente de la courbe $V = f(t)$.

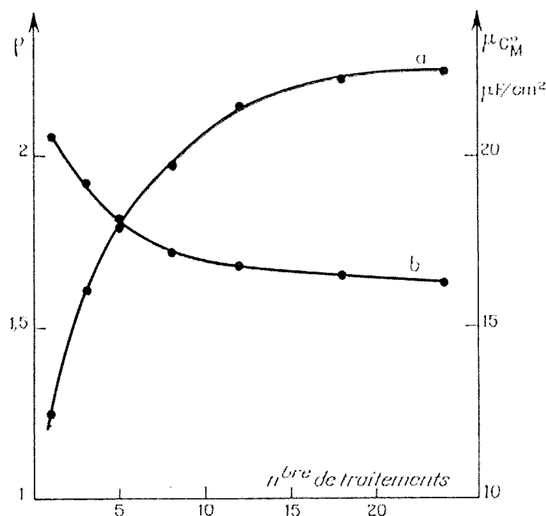


Fig. 2

(a) courbe ρ (facteur de rugosité) $= f$ (nombre de traitements);
(b) courbe $C_M^0 = f$ (nombre de traitements). Pt dans H_2SO_4, N à 22°C.

En principe, la quantité q_0, déterminée à l'aide de la formule (2), doit être indépendante du potentiel E auquel est portée l'électrode, ce qui a été constaté expérimentalement. La variation de q_0, pour des potentiels plus anodiques que 800 mV, ne peut s'interpréter que par l'apparition d'une nouvelle forme oxydée. Le domaine biphasé Pt/Pt (OH) est donc compris entre 450 et 800 mV/EHN, et c'est seulement dans ce domaine que pourront être effectuées aisément les déterminations du taux de rugosité et les études cinétiques.

q_0 a été trouvé égal à 580 µC/cm², ce qui implique, compte tenu de la valeur calculable q_0^*, un taux de rugosité, ρ, de 2,25.

Par ailleurs, connaissant q_0 et q, on peut déterminer la relation $\theta = f(E)$ (*fig.* 1). Le potentiel d'équilibre du système correspond à un recouvrement de l'ordre de 0,215.

Le taux important de rugosité qui a été trouvé, étant vraisemblablement dû aux traitements électrochimiques qui ont été effectués initialement

sur l'électrode, il est intéressant d'étudier, suivant cette même méthode, l'évolution du taux de rugosité en fonction du nombre de cycles de Gilman effectués sur l'électrode.

C'est ainsi qu'il a été déterminé q_0, à plusieurs potentiels, pour un nombre n de traitements variant de 0 à 24. Dans tous les cas, on constate que le rapport $q_{0_{n_1}}/q_{0_{n_i}}$ est différent du rapport $C''_{M_{n_1}}/C''_{M_{n_i}}$ et, en revanche, sensiblement égal au rapport : $C''_{ox_{max_{n_1}}}/C''_{ox_{max_{n_i}}}$. Cette particularité peut s'interpréter en admettant que la capacité spécifique du métal non recouvert varie avec le nombre de traitements de Gilman appliqués à l'électrode. Dans ces conditions, le terme $\rho C''_M$ figurant dans les équations (1) et (2) doit être remplacé par $\rho\mu C''_M$, où μ est un paramètre dont la valeur dépend des traitements appliqués, c'est-à-dire de l'état structural de la couche double. En tenant compte de cette correction, on a pu établir comment variait le taux de rugosité, ρ, la capacité spécifique, $\mu C''_M$, à un potentiel déterminé, en fonction du nombre de traitements (*fig.* 2 *a* et *b*).

L'analyse de ces relations montre qu'après environ 20 traitements, un état structural stationnaire est obtenu. Le taux de rugosité, qui sur l'échantillon poli mécaniquement est de l'ordre de 1,25, peut atteindre la valeur de 2,25. La capacité spécifique du platine varie de 20,5 à 16,5 $\mu F/cm^2$.

En définitive, l'action des traitements du genre Gilman se traduit non seulement par un développement de la surface ($\times 1,78$) mais modifie l'énergie superficielle du platine non oxydé, donc entraîne des modifications tant dans les propriétés de la double couche (variation de la capacité spécifique) que des énergies mises en jeu dans les réactions d'oxydation superficielle (variation du potentiel d'équilibre).

(*) Séance du 13 mars 1972.

([1]) J. W. Schultze, *Bunsen Gesellsch. Phys. Chem. Dtsch*, 73, 1969, p. 483.
([2]) E. Momot, M. Bonnemay et G. Bronoël, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 2108 et 271, série C, 1970, p. 334.
([3]) A. N. Frumkin, *Z. Phys.*, 35, 1926, p. 792.
([4]) Gilman, *J. Phys. Chem.*, 66, 1962, p. 2657.

Laboratoire d'Électrolyse,
C. N. R. S.,
1, place Aristide-Briand,
92-Bellevue,
Hauts-de-Seine.

POLAROGRAPHIE. — *Réduction polarographique de naphthyridines.* Note (*) de MM. **Étienne Laviron** et **Loïc Roullier**, présentée par M. Henri Normant.

Les naphthyridines-1.5, -1.6 et -1.8 et leurs dérivés mono et diquaternisés se réduisent en deux vagues à 1 F. Le radical formé au premier stade de la réduction n'est stable que dans le cas des dérivés 1.5. Les pK correspondant aux diverses acidités de la molécule ont été déterminés.

Le comportement électrochimique des naphthyridines a été très peu étudié. Deux articles récents font mention de l'existence d'une vague de réduction polarographique pour la naphthyridine-1.5 dans le diméthylformamide [1] et dans l'eau [2], tandis que son dérivé diquaternisé a fait l'objet d'une description un peu plus détaillée [3].

Nous avons procédé à une étude polarographique en milieu aqueux des naphthyridines-1.5, -1.6 et -1.8 et de leurs dérivés mono et diquaternisés, et nous avons déterminé leurs constantes d'ionisation. Les trois autres isomères seront examinés ultérieurement.

Constantes d'ionisation. — Les valeurs des pK_a des composés examinés, mesurées en solution aqueuse, figurent dans le tableau. Les valeurs de pK_2 étaient déjà connues [4]; celles de pK_1, qui n'avaient pas été déterminées, se trouvent dans un ordre relatif logiquement lié à la structure : la valeur très négative observée pour les dérivés 1.8 s'explique en particulier par des effets de voisinage. pK_p désigne le pK correspondant à la formation d'une pseudo-base par addition d'un ion hydroxyle à la molécule diquaternisée.

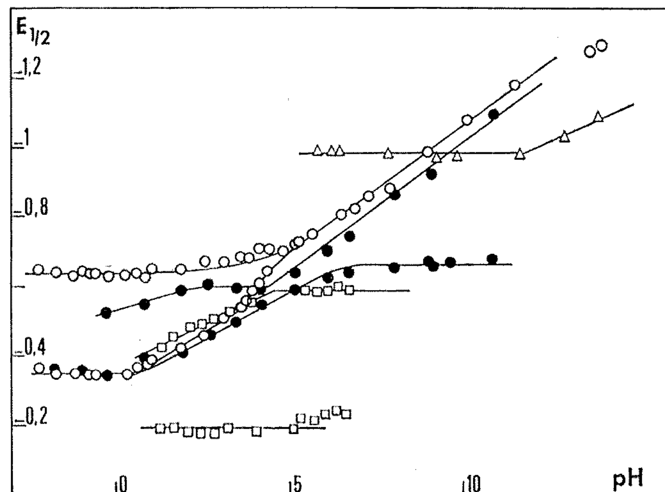
Tableau

	pK_1 (*)	pK_2	pK_p	pK'_p
Naphthyridine-1.5	—1,10	2,90	–	–
Naphthyridine-1.6	—0,30	3,90	–	–
Naphthyridine-1.8	—2,95	3,50	–	–
Iodure de méthyl-1 naphthyridinium-1.5	—0,95	–	–	–
Iodure de méthyl-6 naphthyridinium-1.6	—0,40	–	–	–
Iodure de méthyl-1 naphthyridinium-1.8	—4,10	–	–	–
Diméthosulfate de diméthyl-1.5 naphthyridinium-1.5	–	–	5,3	6,3
Diméthosulfate de diméthyl-1.6 naphthyridinium-1.6	–	–	2,5	3,8

(*) Déterminé en solution d'acide perchlorique à partir de la fonction H_0 de Hammett.

Polarographie. — Pour tous les composés la réduction s'effectue en deux vagues à 1 F, toujours séparées dans le cas des dérivés 1.8, confondues à certaines valeurs du pH pour les dérivés 1.5 et 1.6. Un exemple de variation des potentiels de demi-vague en fonction du pH est donné par la figure.

a. Première vague. — Pour les dérivés non méthylés à l'azote, $E_{1/2}$ varie linéairement avec le pH pour des valeurs de pH inférieures à pK_2 (pente voisine de 59 mV pour les dérivés 1.5 et 1.8 et de 85 mV pour le dérivé 1.6). Pour pH > pK_2, la pente devient plus grande. Le potentiel de demi-vague du dérivé monoquaternisé présente pour pH < pK_2 une évolution analogue à celle du dérivé simple correspondant; on n'observe pas de changement de pente pour pH > pK_2, et $E_{1/2}$ devient indépendant du pH pour une valeur de pH comprise entre 6 et 8 suivant le composé. La diqua-



Variation du potentiel de demi-vague
en fonction du pH (par rapport à l'électrode au calomel saturé).

○ naphthyridine-1.5; ● iodure de méthyl-1 naphthyridinium-1.5;
□ diméthosulfate de diméthyl-1.5 naphthyridinium-1.5;
△ pseudo-base du composé précédent.

ternisation se traduit par l'invariance de $E_{1/2}$ dans le cas du dérivé 1.5, mais pour le dérivé 1.6, $E_{1/2}$ varie avec le pH avec une pente voisine de 59 mV.

La réduction conduit à un radical libre, l'addition de l'électron s'effectuant directement sur la molécule ou étant précédée d'une recombinaison avec un ou deux protons suivant le composé et le pH.

Une étude par voltammétrie cyclique à variation linéaire de tension permet de mettre en évidence une différence de stabilité très considérable du radical libre suivant les composés. Le radical obtenu par réduction de la naphthyridine-1.5 et de ses dérivés mono ou diquaternisés est stable pendant des durées supérieures à plusieurs secondes. Dans le cas des dérivés 1.6 et 1.8, la durée de vie du radical est au contraire inférieure à quelques millisecondes.

b. Deuxième vague. — Lorsqu'on passe des milieux acides aux milieux alcalins, on observe pour le dérivé simple et pour le dérivé monométhylé trois zones : dans la première, $E_{1/2}$ varie linéairement avec le pH, dans la deuxième il est invariant et dans la troisième il varie à nouveau linéairement (la première zone, qui n'est pas visible pour les naphthyridines-1.5 et 1.8, est déplacée vers les grandes valeurs de pH lorsqu'on méthyle à l'azote). Pour les dérivés diméthylés, seules existent les deux premières zones [on notera en particulier que le $E_{1/2}$ de la vague du sel diquaternaire de la naphthyridine-1.5 n'est pas invariant comme l'affirment Summers et Dickeson ([3])]. La réduction doit conduire à une dihydronaphthyridine.

Réduction de la pseudo-base. — La formation de la pseudo-base se manifeste par une diminution de la hauteur totale du polarogramme. Le pK apparent pK'_{p} (pH pour lequel la vague a diminué de moitié) est porté au tableau. Dans le cas du dérivé 1.5 la pseudo-base elle-même est réduite à des potentiels plus négatifs en une vague à 2 F; dans le cas du dérivé 1.6, on n'observe aucune vague de réduction dans le domaine des potentiels accessibles.

Une étude des produits obtenus par réduction à potentiel contrôlé et de la stabilité du radical sera effectuée ultérieurement.

(*) Séance du 27 mars 1972.

(1) B. J. Tabner et J. R. Yandle, *J. Chem. Soc.*, 1968 (A), p. 381.
(2) H. Lund, in *Advances in Heterocyclic Chemistry*, 12, Academic Press, New-York, 1970, p. 280.
(3) L. A. Summers et J. E. Dickeson, *Chem. Commun.*, 1967, p. 1183.
(4) A. Albert, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 1790.

Laboratoire de Polarographie organique associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences M. I. P. C., 6, boulevard Gabriel, 21-Dijon, Côte-d'Or.

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Viscosité des solutions très diluées de carboxyméthyl-celluloses en l'absence d'électrolyte neutre.* Note (*) de MM. **Michel Moan** et **Claude Wolff**, présentée par M. Georges Champetier.

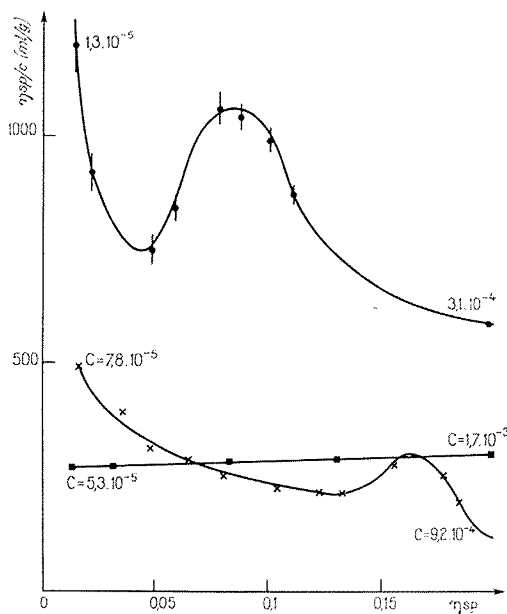
La variation de la viscosité réduite η_{sp}/C des polyélectrolytes en fonction de la concentration C étant mal connue aux très faibles concentrations, des mesures très précises ont été effectuées sur des solutions de carboxyméthyl-celluloses (CMC) dans de l'eau très pure, jusqu'à des concentrations correspondant à des viscosités relatives de 1,01. Un minimum de η_{sp}/C qui précède le maximum déjà observé par ailleurs a été mis en évidence : une tentative d'interprétation de ce comportement est proposé.

Les solutions de polyélectrolytes additionnées de quantités importantes d'électrolyte neutre se comportent comme celles de macromolécules en chaîne; par contre, en l'absence de sel neutre la viscosité réduite $\eta_{sp}/C = (\eta - \eta_0)/(\eta_0 C)$ (η, viscosité de la solution; η_0, viscosité du solvant; C, concentration de la solution) augmente avec la dilution. La loi de Fuoss qui décrit ce comportement n'est pas valable aux faibles concentrations; en effet, au lieu de l'augmentation monotone prévue, certains auteurs ont obtenu un maximum de la viscosité réduite. Afin de préciser ce comportement particulier et pour tenter de lever les incertitudes que laisse l'application de la loi de Fuoss dans la détermination de la viscosité intrinsèque $[\eta]$, nous avons mesuré la viscosité de solutions aqueuses de carboxyméthyl-celluloses jusqu'à de très faibles concentrations.

Partie expérimentale. — Les trois échantillons de CMC dont les degrés de substitution (DS) et les degrés de polymérisation (DP) figurent au tableau ont été utilisés, soit sous la forme CMC-H (degré de neutralisation $\alpha' = 0$), soit sous des formes CMC-Na, partiellement neutralisées par la soude (α' allant de 0 à 1). Les DP ont été déterminés par mesure de la viscosité dans NaCl 0,15 N en utilisant la formule $[\eta] = 2,56.\mathrm{DP}^{0,78}$ [1].

Les CMC-Na sont séchées à l'étuve sous vide à environ 40°C, puis mises en solution dans de l'eau désionisée. Les concentrations ont été déterminées par dosage conductimétrique de l'acide CMC-H obtenu par passage des CMC-Na sur une résine échangeuse de cations [2]. Les viscosités ont été mesurées à la température de 25°C maintenue constante à $\pm$ 0,005°C près avec un viscosimètre capillaire, à mesure automatique des temps, type Gramain-Libeyre [3], à un gradient de 1000 s^{-1}; les solutions de plus faibles concentrations n'avaient plus qu'une viscosité relative $\eta/\eta_0 = 1,01$. Nous avons vérifié que les mesures n'étaient pas perturbées par l'adsorption des molécules sur les parois du capillaire : les temps d'écoulement du solvant ont été mesurés avant et après l'utilisation du viscosimètre pour

une solution donnée; le deuxième temps n'est supérieur au premier que d'environ 0,05 s pour des temps de 120 s. Afin de contrôler une éventuelle absorption de CO_2 qui se produirait après la préparation des solutions, nous avons mesuré les temps de passage pendant 12 h d'affilée et nous n'avons noté aucune variation notable. Les expériences ont été reproduites un grand nombre de fois; alors que l'erreur sur η_{sp}/C à $\eta_{sp} = 0,1$ est de l'ordre de 2 %, elle atteint 6 % à $\eta_{sp} = 0,01$; cette précision sera néanmoins suffisante comme on le verra sur la figure.



Variation de η_{sp}/C en fonction de η_{sp}

● CMC-H dans H_2O, DP = 300

× CMC-H dans H_2O, DP = 100 ■ CMC-H dans Nacl 1M, DP = 300

Résultats. — La figure représente les variations de la viscosité réduite η_{sp}/C en fonction de η_{sp} [4] pour des solutions de CMC-H dans l'eau pure. Cette représentation de η_{sp}/C en fonction de η_{sp} est ici particulièrement commode car elle permet de comparer des échantillons qui ont été étudiés à des concentrations très différentes. Sur la figure nous avons également porté les résultats relatifs à l'échantillon de DS = 1,27 en solution dans H_2O + NaCl 1 M : la droite obtenue correspond au comportement normal des polyélectrolytes en milieu de force ionique élevée. Cette droite sert également de témoin et montre bien l'absence d'effets d'adsorption jusqu'aux très basses valeurs de $\eta/\eta_0 = 1,01$. Par contre, en ce qui concerne les deux autres courbes on peut remarquer

que η_{sp}/C présente un maximum suivi d'une chute assez rapide puis d'un minimum lorsque la dilution augmente. L'écart entre les concentrations du maximum et du minimum est faible. Sur le tableau nous avons fait figurer les valeurs C_M et C_m des concentrations correspondant respectivement au maximum et au minimum, ainsi que la viscosité relative η/η_0 du maximum. De la même façon nous avons étudié le comportement des CMC-Na pour différentes valeurs du degré de neutralisation. L'allure des courbes $\eta_{\text{sp}}/C = f(\eta_{\text{sp}})$ obtenues est la même que celle décrite plus haut; l'abscisse du maximum semble indépendante de α'.

Tableau

DS	DP	C_M (g/ml)	η/η_0 maximum	C_m (g/ml)	V_s (ml)	C_s (g/ml)
1,27.....	300	$7,3.10^{-5}$	1,08	6.10^{-5}	$1,93.10^{-15}$	$6,8.10^{-5}$
0,76.....	180	$1,3.10^{-4}$	1,12	9.10^{-5}	$4,17.10^{-16}$	$1,6.10^{-4}$
1........	100	$6,9.10^{-4}$	1,15	6.10^{-4}	$7,15.10^{-17}$	$5,6.10^{-4}$

Discussion. — L'augmentation de viscosité réduite des polyélectrolytes en solution dans un milieu de faible force ionique lorsque la concentration diminue, et l'existence d'un maximum, ont déjà été établies [(5), (6)] et les présentes expériences confirment ce phénomène. Par contre, à notre connaissance, le minimum n'avait jamais été observé. Ceci est probablement dû à ce qu'il est assez rare d'effectuer des mesures de viscosité sur des solutions de polyélectrolytes pour des valeurs de viscosité relative η/η_0 inférieure à 1,20, et en tout cas à 1,10; en outre, en raison de la proximité du maximum et du minimum, le phénomène sera totalement masqué si les mesures sont faites à des concentrations qui, quoique faibles, seraient trop espacées les unes par rapport aux autres.

Le comportement observé aux valeurs $C > C_M$ est assez bien compris : les répulsions électrostatiques entre les chaînons chargés de la macromolécule augmentent lorsque la dilution croît et provoquent l'étirement de la chaîne; au maximum de viscosité ($C = C_M$) le polyélectrolyte aura la forme d'un bâtonnet très étiré. La décroissance suivant le maximum lorsque C diminue n'a pas reçu d'explication convaincante : il ne saurait toutefois s'agir d'un comportement « normal » selon la loi de Huggins, car les valeurs de la constante k' de Huggins sont beaucoup trop élevées.

En prenant comme modèle pour les CMC un cylindre de longueur $L = 5,15$ DP (longueur d'un chaînon : 5,15 Å), nous avons calculé le volume sphérique V_s, de diamètre L, occupé par la molécule lorsqu'elle tourne autour de son centre sous sa forme la plus étirée; nous en avons déduit la concentration C_s correspondante qui est portée dans le tableau. On peut constater que la concentration C_M du maximum observé est très voisine de C_s; cela peut signifier que le maximum de η_{sp}/C apparaît lorsque

le volume disponible pour chaque particule est suffisant pour qu'il n'y ait plus d'interpénétration; il s'ensuit une diminution des interactions hydrodynamiques et électrostatiques.

Si on envisage l'existence dans les solutions de polyélectrolytes de paquets de quelques macromolécules ordonnées les unes par rapport aux autres, une telle structure pourra vraisemblablement subsister jusqu'à des dilutions aussi faibles que $C = C_M$ grâce aux interactions électrostatiques et peut-être aussi à l'énergie d'origine hydrodynamique, qui, dans certaines conditions, « aggrège » les particules. La variation brusque de la viscosité entre C_M et C_m pourrait alors s'expliquer par un changement de structures de la solution dû à la disparition des « paquets de molécules », le volume offert à chacune étant tel que les interactions électrostatiques et hydrodynamiques ne joueraient plus. Il n'est d'ailleurs pas exclu que cette disparition des paquets s'accompagne d'un retour à une certaine flexibilité de la chaîne, ce qui contribuerait aussi à diminuer η_{sp}/C.

Une solvatation du polyion dont le volume hydrodynamique augmenterait, pourrait rendre compte de la remontée de viscosité réduite que l'on observe aux concentrations les plus faibles. Si cette explication est correcte, les polyélectrolytes hydrophobes ne doivent pas présenter cette augmentation de viscosité réduite et on doit, dans ce cas, n'obtenir que le seul maximum; ce dernier a d'ailleurs effectivement été observé (7).

Conclusion. — L'étude viscosimétrique de solutions aqueuses de CMC-H et CMC-Na aux très faibles concentrations montre que la viscosité réduite passe successivement par un minimum puis par un maximum lorsque la concentration croît. On montre que le maximum correspond sensiblement à la concentration où il n'y a plus d'interpénétration entre particules étirées. Le minimum peut s'interpréter par la disparition d'associations de quelques molécules.

Mme le Professeur M. Rinaudo, du Centre d'Études et de Recherches sur les Macromolécules Végétales, C. N. R. S, Grenoble, nous a fourni les carboxyméthyl-celluloses. Ses conseils et les discussions que nous avons eues avec elle nous ont été très précieux.

(*) Séance du 27 mars 1972.

(1) C. Pierre, *Thèse de spécialité*, Grenoble, 1969.
(2) M. Rinaudo et G. Hudry-Clergeon, *J. Chim. Phys.*, 63, 1967, p. 1746.
(3) P. Gramaim et R. Libeyre, *J. Appl. Polym. Sci.*, 14, nº 2, 1970, p. 283.
(4) G. V. Schulz et F. Blaschke, *J. Prakt. Chem.*, 76, 1964, p. 1.
(5) H. Fujita et T. Homma, *J. Colloid Sci.*, 9, 1954, p. 591.
(6) A. G. Pramanik et P. K. Choudhury, *J. Polym. Sci.*, Part A_1, 6, 1968, p. 1121.
(7) G. Muller, C. Ripoll et E. Selegny, *J. Chim. Phys.*, 67, nº 3, 1970, p. 588.

Laboratoire
d'Hydrodynamique moléculaire,
Université de Bretagne occidentale,
6, *avenue Le Gorgeu,*
29 N-*Brest, Finistère.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Méthode d'élimination rapide des agents alcalins de gonflement des fibres de cellulose.* Note (*) de MM. **Michel Le Gall**, **Daniel Meimoun** et **André Parisot**, présentée par M. Georges Champetier.

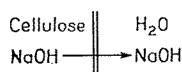
Au cours du gonflement des fibres de cellulose par des solutions alcalines, on observe une sorption de l'alcali à partir de la solution aqueuse. Pour conserver le degré de gonflement obtenu en fin d'opération, il est nécessaire d'éliminer la base alcaline retenue par la cellulose. Mais le processus de lavage est très long.

Le retour à la neutralité pouvant nécessiter plusieurs dizaines d'heures, ces lavages peuvent être assimilés à une série de dilutions successives. En effet, l'échantillon de fibres gonflées est immergé dans un premier bain d'eau pure (l'eau non permutée contient des sels métalliques qui peuvent précipiter à l'intérieur des fibres, en particulier Fe^{++}). La base incluse se dilue dans l'eau jusqu'à ce qu'un état d'équilibre soit atteint entre la phase aqueuse et la fibre. La solution mère ainsi « saturée » est alors diluée par une nouvelle quantité d'eau pure, etc. Le processus est arrêté quand l'alcalinité (au niveau des fibres) est jugée négligeable (absence de coloration de la phtaléine du phénol).

Il nous a donc semblé intéressant de rechercher un moyen permettant d'accentuer et d'accélérer ce déplacement, en vue d'obtenir rapidement les échantillons à mettre en œuvre au cours des traitements suivants. La solution d'un tel problème nous semble donnée par le maintien du pH de l'eau à une valeur voisine de 7, donc par la neutralisation, *en dehors de la cellulose*, de l'alcali au fur et à mesure de sa diffusion. Afin de ne pas être gêné par les sels formés en solution, il importe d'engager NaOH dans une combinaison insoluble, ce qui peut être obtenu en opérant en phases hétérogènes. L'utilisation de résines échangeuses d'ions (du type échangeuses de cations) satisfait aux deux exigences mentionnées.

On peut alors schématiser l'opération par un ensemble de deux systèmes à deux phases liquide-solide :

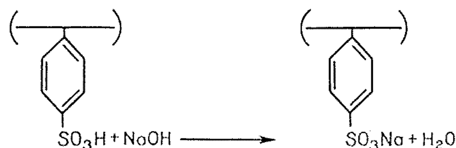
1° *Système cellulose/eau :*



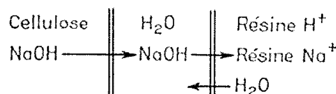
2° *Système eau/résine :*



La résine employée étant à groupes sulfoniques, le mécanisme d'échange est le suivant :



On a donc, globalement :



L'élimination de l'hydroxyde de sodium adsorbé par la cellulose n'étant plus ralentie par suite de l'établissement d'équilibres successifs entre solutions et fibres, le processus est ainsi fortement accéléré.

Partie expérimentale. — 1. Des échantillons de 1 g de fibres de cellulose naturelle sont immergés pendant 3 h dans une solution aqueuse à 6 % d'hydroxyde de sodium, dans un rapport de bain de 1 à 30. Les échantillons sont ensuite essorés sur verre fritté. La rétention de la base alcaline correspond en moyenne à 3,5 méquiv NaOH par gramme le cellulose. Cette rétention provoque une légère diminution du titre des solutions de gonflement de la cellulose. Ces 3,5 méquiv NaOH peuvent être théoriquement neutralisés par 1,75 g de résine « Amberlite » IR 120. H^+ (ayant une capacité d'échange de 2 méquiv/g). Par mesure de précaution, il a été utilisé 2,5 g de résine par gramme de cellulose, dans 150 ml d'eau distillée. L'échantillon de fibres gonflées est alors immergé et la variation de pH de la phase aqueuse est déterminée en fonction du temps, par lecture d'un pHmètre.

Par ailleurs, l'adjonction de phénolphtaléine à la solution permet de suivre l'élimination de l'hydroxyde de sodium occlus dans les fibres; en effet, la décoloration du réactif est plus rapide dans la solution qu'au voisinage des fibres, ces dernières restant colorées alors que le pH de la solution est devenu nettement inférieur au pH de virage de l'indicateur coloré. La différence de temps séparant le virage de la solution et celui des fibres permet ainsi d'apprécier la cinétique d'extraction de la base.

Les courbes de la figure 1 présentent, d'une part, les variations de pH dans le cas d'un échantillon de fibres gonflées par une solution aqueuse de NaOH à 6 %, d'autre part, la vitesse de neutralisation d'une quantité équivalente de NaOH, dans les mêmes conditions.

2. Nous avons traité des échantillons de 1 g de cellulose par des solutions à 3, 6 et 9 % de NaOH. Les alcali-celluloses obtenues ont été neutralisées par 5 g de résine, au lieu de 2,5 g comme dans l'exemple précédent (pour

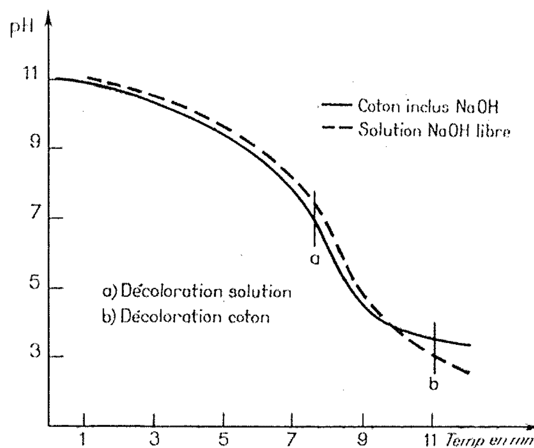


Fig. 1. — Comparaison des cinétiques de neutralisation.

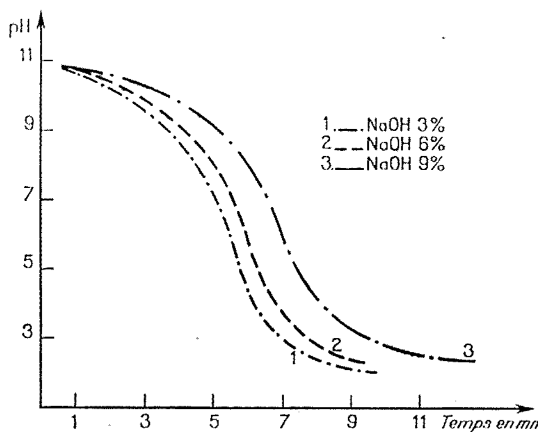


Fig. 2. — Influence de la concentration des solutions de gonflement.

tenir compte de la rétention plus importante de NaOH résultant de l'utilisation d'une solution de gonflement à 9 % de NaOH).

L'allure des courbes ainsi obtenues (*fig.* 2) montre également l'influence de la quantité de résine sur la vitesse de neutralisation.

Pour une utilisation opérationnelle de ce système, il est recommandé d'enfermer les fibres de cellulose dans des sachets de gaze, afin d'éviter que les grains de résine ne s'accrochent aux fibres (il y a lieu, dans ce cas,

de noter un temps de neutralisation beaucoup plus long, de l'ordre de 1 h, dû au fait que l'échantillon de fibres est très serré dans les sacs utilisés).

En conclusion, cette méthode permet un déplacement rapide de l'alcali inclus dans les fibres de cellulose, laissant des échantillons gonflés en milieu H_2O neutre.

(*) Séance du 27 mars 1972.

Laboratoire de Chimie,
Institut Textile de France,
35, rue des Abondances,
92-Boulogne,
Hauts de-Seine.

CHIMIE DE LA COORDINATION. — *Sur la décomposition thermique des solutions aqueuses d'aquopentacyanoferrate* (II) *et de di-μ-cyano-octacyanodiferrate* (II) *de sodium.* Note (*) de M. **Guy Emschwiller**, présentée par M. Georges Champetier.

Les produits de thermolyse sont les mêmes que ceux de photolyse; en particulier, se retrouve du tétracyanoferrate. L'influence du pH sur les cinétiques des réactions a été étudiée, ainsi que celle de la température. La décomposition du complexe binucléaire est accompagnée d'une dédimérisation. Les stabilités thermiques des deux complexes apparaissant comparables.

Les produits de la décomposition thermique des solutions aqueuses d'aquopentacyanoferrate (II) apparaissent essentiellement les mêmes que ceux de leur photolyse [1], savoir tétracyanoferrate (II), hexacyanoferrate (II), ions ferreux, ions cyanures ou acide cyanhydrique. Cette production de tétracyanoferrate avait été soupçonnée, mais non reconnue, par Asperger, Murati et Pavlovic [2]. Ici encore, la réaction primaire doit libérer un ion cyané avec formation de tétracyanoferrate; elle doit être suivie de la recombinaison d'ions cyanés et pentacyanés en ions hexacyanés, tandis que les ions ferreux doivent être finalement issus de la décomposition du tétracyanoferrate. Cependant, photolyse et thermolyse présentent quelques caractères différents.

Comme pour l'étude de la photolyse, les expériences ont porté sur des solutions obtenues à partir du produit préparé suivant la méthode décrite par Hofmann [3], mais enrichies en l'un ou l'autre de leurs deux constituants, le complexe uninucléaire aquopentacyanoferrate (II) vrai, ou le complexe binucléaire di-μ-cyano-octacyanodiferrate (II).

1. Thermolyse des solutions enrichies en complexe uninucléaire. — Les essais ont été effectués sur des solutions aqueuses étendues d'aquopentacyanoferrate (II) de sodium, à peu près exemptes de complexe binucléaire; les concentrations n'ont pas dépassé 10^{-3} M. La disparition de l'aquopentacyanoferrate a été suivie par la méthode colorimétrique au nitrosobenzène [4] et aussi spectrométriquement par mesure de l'intensité de la bande d'absorption dont le maximum est à 445 nm. Le tétracyanoferrate a été reconnu et dosé spectrométriquement par transformation en dinitrosobenzène-tétracyanoferrate [1]. Les expériences ont été faites soit en présence, soit en l'absence de tampons, à des températures comprises entre 15 et 35°C.

Influence du pH. — Le pH des solutions aqueuses est de l'ordre de 6,5 à 20°C. Les pH des solutions tamponnées ont été compris entre 3 et 10 par utilisation des mélanges suivants : citrate-acide chlorhydrique (pH 3,0, 3,5, 3,95 et 4,45), citrate-soude (pH 5,1 et 6,0), phosphate monopotassique-

phosphate disodique (pH 5,9, 6,8 et 7,7), borate-acide chlorhydrique (pH 8,3 et 8,9), borate-soude (pH 10).

L'allure de la cinétique de décomposition est variable avec le pH et aussi, éventuellement, avec la nature du tampon. Dans le cas le plus simple, la réaction apparaît d'ordre un jusqu'à des taux de décomposition pouvant atteindre et dépasser 80 %, après quoi s'observe un ralentissement. Ce cas correspond, d'une part à la solution non tamponnée, d'autre part aux milieux à base de tampons citrate-acide chlorhydrique et à ceux de pH 5,9 et 6,8 à base de phosphates. Voici les valeurs alors calculées pour les constantes de vitesse, k, exprimées en mn^{-1}, à la température de 35°C :

pH.....	3,0	3,5	3,95	4,45	5,9	6,8	Sans tampon
k.......	0,0119	0,0144	0,0164	0,0219	0,0173	0,0111	0,0111

Il apparaît ainsi une valeur maximale de k pour le pH 4,45, alors que, dans le cas de la photolyse, le rendement quantique semble passer par un maximum pour un pH de l'ordre de 6 [5].

Pour les autres milieux tamponnés étudiés, la réaction n'apparaît d'ordre un que dans la période initiale, puis la décomposition s'accélère, au bout d'un temps plus ou moins long, comme s'il existait une période d'induction ou que la réaction fût autocatalytique. L'augmentation relative de la vitesse est la plus prononcée dans les milieux les plus alcalins; pour le pH 10, la constante de vitesse initialement égale à 0,002, passe apparemment à 0,015 après 80 mn et à 0,035 après 140 mn, à la température de 35°C.

Les deux cas se distinguent aussi nettement par le fait que, dans le premier, la coloration initialement jaune va s'atténuant, puis tend vers le bleu vert, tandis que, dans le second, les solutions conservent jusqu'au bout une coloration jaune. L'apparition d'une couleur bleue verte dans le premier cas atteste la formation en solution du complexe ferrohexacyanoferrate (II) que la présence de traces d'oxygène oxyde partiellement en bleu de Prusse, dont l'existence se manifeste d'ailleurs très nettement dans le spectre d'absorption par le développement d'une bande dont le maximum se déplace progressivement vers les courtes longueurs d'onde, pour atteindre finalement 730 nm.

La production de tétracyanoferrates est la plus importante dans les milieux les plus acides [5]. Elle n'atteint ou dépasse un rendement de 20 % par rapport à l'aquopentacyanoferrate disparu que pour les pH au plus égaux à 4. La concentration du tétracyanoferrate va alors régulièrement croissant au cours du temps, de telle sorte qu'elle peut atteindre et dépasser celle du pentacyanoferrate restant. Ainsi, dans certaines conditions de milieu, le tétracyanure se révèle plus stable que le pentacyanure. De même, pour la photolyse, c'est dans les milieux les plus acides qu'il se forme le plus de tétracyanoferrate [5].

Influence de la température. — Voici les valeurs moyennes calculées pour les constantes de vitesse, k, exprimées en mn^{-1}, pour les solutions tamponnées au pH 3,95 :

Température (°C).....	15	25	30	35
k....................	0,00083	0,0039	0,0081	0,0164

On en déduit, par application de l'équation d'Arrhenius, une énergie d'activation de l'ordre de 26,2 $kcal.mol^{-1}$, alors qu'il avait été trouvé de l'ordre de 27 $kcal.mol^{-1}$ pour la réaction de décomposition thermique de l'hexacyanoferrate (II) au même pH [6].

A de telles valeurs des constantes de vitesse correspondent des temps de demi-décomposition de l'ordre de 14 h à 15°C, 3 h à 25°C, 85 mn à 30°C, 42 mn à 35°C. Il faut noter que les mêmes valeurs de constantes de vitesse se retrouvent sensiblement quand la quantité de tampon varie du simple au double.

2. Thermolyse des solutions enrichies en complexe binucléaire. — Les expériences ont porté sur des solutions $1,9.10^{-1}$ M renfermant environ 90 % de complexe binucléaire (les molarités étant rapportées à une unité pentacyanée $Fe(CN)_5$, que l'on ait affaire à l'un des complexes ou à l'autre). Ici encore, les essais ont été effectués à divers pH pour différentes températures.

La thermolyse des solutions de di-μ-cyano-octacyanodiferrates (II) est compliquée par le fait que la décomposition s'accompagne d'une dédimérisation, attribuable au fait que l'élévation de la température déplace l'équilibre entre les deux complexes en faveur du complexe uninucléaire, ainsi qu'il a été reconnu précédemment [7]; c'est ainsi que la proportion du complexe uninucléaire peut atteindre et dépasser 40 % à 35°C. L'interprétation des cinétiques pourrait, de ce fait, se trouver compliquée; cependant, la réaction de décomposition globale apparaît sensiblement d'ordre un, de sorte qu'il est possible de définir une constante de vitesse par rapport au pentacyanure total. Voici, par exemple, des valeurs calculées pour ces constantes de vitesse k', exprimées en mn^{-1}, à la température de 35°C :

pH.........	3,95	4,45	6,8	7,7	10
k'.........	0,0248	0,0225	0,0132	0,0083	0,0064

Il est remarquable que ces constantes de vitesse k' apparaissent du même ordre de grandeur, ou même un peu plus élevées, que les constantes de vitesse k trouvées pour la décomposition du complexe uninucléaire; ainsi les stabilités thermiques des deux complexes seraient comparables, alors que la photolyse du complexe binucléaire est beaucoup plus lente que celle du complexe uninucléaire [1].

Par ailleurs, les constantes de vitesse k' semblent décroître régulièrement quand le pH augmente, sans que semblent se retrouver ici les complications mentionnées ci-dessus pour la décomposition du complexe uninucléaire dans les milieux les plus alcalins. Les différences pourraient tenir au fait que les solutions sont cette fois quelque 200 fois plus concentrées.

Du fait de ces concentrations élevées, des précipitations peuvent se manifester plus ou moins rapidement. C'est ainsi que, à 35°C, la solution tamponnée au pH 3,95 précipite après 40 mn, après 1 h au pH 6,8. Les solutions, initialement de couleur marron, deviennent alors vertes, puis bleues, avant de se troubler. Par contre, à 25°C, les solutions conservent leur couleur marron initiale.

Ici encore, il y a formation de tétracyanoferrates, sans toutefois que leur teneur dépasse 10 % par rapport au pentacyanure disparu. Les rendements en tétracyanure sont donc plus faibles que pour le complexe uninucléaire, alors que c'est l'inverse qui avait été observé pour la photolyse [1]. Il faut d'ailleurs noter que les solutions enrichies en complexe binucléaire renferment au départ un peu de tétracyanoferrate, soit environ 2 % de tétracyanure par rapport au pentacyanure.

L'influence de la température se retrouve à peu près la même que pour les solutions enrichies en complexe uninucléaire; voici des valeurs calculées pour les constantes de vitesse k', exprimées en mn^{-1}, à 15, 25 et 35°C, pour le pH 3,95 :

Température (°C).....	15	25	35
k'....................	0,0012	0,0062	0,0248

Elles conduisent à retrouver sensiblement la même énergie d'activation [8].

(*) Séance du 17 avril 1972.

(1) G. Emschwiller, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1362.
(2) S. Asperger, I. Murati et D. Pavlovic, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 730.
(3) K. A. Hofmann, *Liebigs Ann.*, 312, 1900, p. 1.
(4) J. Legros, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 911.
(5) G. Emschwiller, *Revue Roumaine de Chimie*, 17, 1972, p. 131.
(6) G. Emschwiller et J. Legros, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 44.
(7) *Voir* en particulier G. Emschwiller, *Nature et propriétés des liaisons de coordination*, Éditions du Centre National de la Recherche Scientifique, Colloque n° 191, 1970, p. 311.
(8) Ce travail a été effectué avec la collaboration expérimentale et technique de Mme Claude Friedrich.

Laboratoire de Chimie physique,
École supérieure
de Physique et de Chimie,
75-Paris, 5e.

CHIMIE STRUCTURALE. — *Synthèse et étude de la structure des sels de phénylbutazone et de différentes amines.* Note (*) de M. **Jacques Valade**, présentée par M. Henri Normant.

Les sels de la phénylbutazone avec diverses amines ou éthanolamines ont été préparés. L'étude par spectrographie dans l'infrarouge et l'ultraviolet de ces sels en poudre ou en solution, permet différentes hypothèses de structure.

Le sel de phénylbutazone et de pipérazine a déjà fait l'objet de publications [(1), (2)]. Nous avons, pour notre part, préparé d'autres sels de phénylbutazone et d'amines ou d'éthanolamines.

Ces sels sont isolés, sous forme de poudres, avec de très bons rendements, par mélange équimoléculaire des réactifs en solution dans l'acétone. Ce sont tous des combinaisons équimoléculaires, sauf dans le cas particulier de la pipérazine où, comme des auteurs l'ont déjà signalé, on peut obtenir un sel simple ou double selon, notamment, les proportions de réactifs.

L'étude de la structure de ces sels a été réalisée par spectrométrie de masse (SM), infrarouge (IR) ou ultraviolette (UV) directement sur les poudres (SM et IR) ou en solution dans les solvants aprotiques (IR et UV).

Le spectre de masse de chaque sel correspond à la superposition des spectres des dérivés de départ : la structure des réactifs est conservée. Cependant, à partir de pipéridine N-*d*, on observe une égale répartition du deutérium entre la phénylbutazone et l'amine (l'effet isotopique primaire est négligeable) : ceci montre qu'il y a transfert de proton lors de la formation des dérivés.

Les spectres infrarouges des poudres, en dispersion dans le nujol ou en pastilles de KBr, montrent la disparition des bandes dues aux vibrations ν(C=O) symétrique et antisymétrique de la phénylbutazone (3), l'apparition de bandes attribuées à $NH^+ \ldots O$ [(2), (4)] et d'un massif important à 1550 cm^{-1} que l'on retrouve dans les anions phénylbutazonate.

Nous avons essayé de mettre en évidence, en spectrographie ultraviolette, dans le système phénylbutazone-pipéridine, les espèces chimiques présentes dans les solutions réalisées avec différents solvants aprotiques : cyclohexane, dichlorométhane et acétonitrile, par analogie aux résultats obtenus dans le cas particulier du paranitrophénol et de la triéthylamine (5) dont l'interaction conduit à différents types de complexes suivant la nature du solvant :

— $AH \ldots B$: sans transfert de proton;
— $A^- \ldots HB^+$: paire d'ions liés par liaison hydrogène;
— A^- (solvant) B^+H : paire d'ions séparés par le solvant;
— ions totalement dissociés.

CYCLOHEXANE. — Dans ce solvant, on attend la formation d'un complexe par simple liaison hydrogène, sans transfert de proton.

Quelles que soient les proportions d'amine ajoutées à une solution de phénylbutazone de concentration donnée (10^{-5} mole/l), les spectres ultraviolets sont semblables à celui de la cétone pure.

TABLEAU

Amines de départ	Rdt (%)	F (°C)
Pipéridine	86	133
Cyclohexylamine	82	135
Morpholine	90	92
Triéthylamine	80	78
Pyrrolidine	92 (*) 53 (**)	125
Éthanolamine	66	130
Diéthanolamine	83	150
N-méthylpipéridine	77	115
Triéthanolamine	84	124
Pipérazine	–	142

(*) Avec addition d'hexane mais on obtient un sel impur.
(**) Par précipitation à partir de la solution acétonique.

A des concentrations supérieures, les spectres infrarouges montrent uniquement les vibrations caractéristiques de la phénylbutazone.

L'absence de liaison hydrogène ainsi constatée peut s'expliquer de deux façons :

— trop faible acidité de la phénylbutazone; la forme énolique de ce composé n'a jamais été mise en évidence [(3), (6)];

— trop faible concentration des solutions, limitées par la solubilité du sel.

DICHLOROMÉTHANE. — Dans ce solvant, on attend la participation de paire d'ions associés du type $A^-\ldots BH$.

Les spectres dans l'ultraviolet ne mettent en évidence que l'absorption de la cétone. Par contre, les dosages en infrarouge montrent que la quantité de phénylbutazone libre diminue quand on concentre la solution; on obtient finalement un spectre infrarouge identique à celui de la poudre en dispersion dans le nujol.

Ces résultats peuvent s'interpréter de la façon suivante :

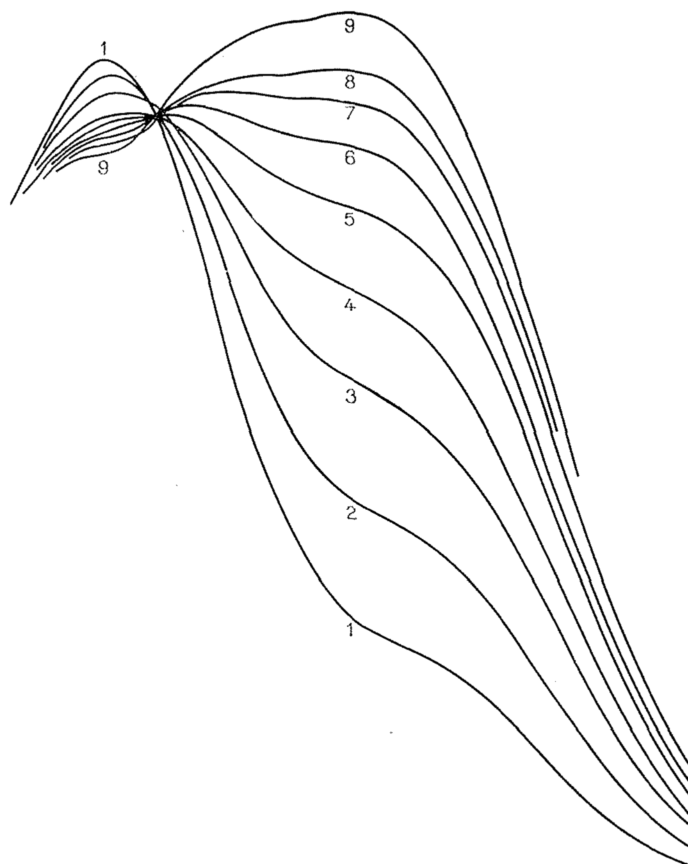
— en ultraviolet, les concentrations trop faibles défavorisent la formation de complexe;

— en infrarouge, l'augmentation de concentration favorise la formation d'ion phénylbutazonate et de paire d'ions associés par liaison hydrogène.

ACÉTONITRILE (*fig.*). — Dans ce solvant, on peut attendre deux types de complexes :

— (I) $A^- \; B^+—H$;

— (II) A^- (solvant) $B^+—H$.



Spectres d'absorption de la phénylbutazone dans l'acétonitrile, en présence de quantités variables de pipéridine.

1 : phénylbutazone; 2-9 : addition de quantités croissantes de pipéridine; 6 : phénylbutazone/pipéridine (1/1).

Partant d'une concentration de phénylbutazone donnée, en introduisant des quantités croissantes d'amine, on observe par spectrographie dans l'ultraviolet, un ensemble de courbes d'absorption qui présentent deux maximums, l'un dans la région correspondant à la phénylbutazone libre, l'autre dans le domaine de l'anion phénylbutazonate. La présence d'un point isobestique montre l'existence d'un équilibre entre ces deux formes.

Les maximums correspondant aux deux espèces ne sont pas suffisamment séparés pour que l'on puisse calculer les données thermodynamiques permettant de choisir entre les hypothèses (I) ou (II).

Les spectres infrarouges réalisés dans ce solvant pour des concentrations différentes en sel de phénylbutazone et de pipéridine montrent que les quantités de phénylbutazone libre restent constantes à l'équilibre, ce qui reste en accord avec les hypothèses (I) et (II), sans permettre de choisir entre celles-ci.

L'ensemble de ces résultats et l'étude des propriétés physiologiques de ces composés feront l'objet d'une publication détaillée.

(*) Séance du 27 mars 1972.

(1) *Archives internationales de Pharmacodynamie*, 1966.

(2) J. Huet, M. T. Langin, P. Garnier, C. Beaudet, R. Duval et J. Manent, *Actualités thérapeutiques*, 46, n° 24, 1970.

(3) R. Mondelli et L. Merlini, *Gazz. Chim. Ital.*, 1965, p. 1371.

(4) Th. Zeegers-Huyskens, *Spectrochim. Acta*, 21, 1965, p. 221.

(5) H. Baba, A. Matsuyama et H. Kokubum, *Spectrochim. Acta*, 25 A, 1969, p. 1709.

(6) E. Girod, R. Delley et F. Hafliger, *Helv. Chim. Acta*, 40, 1957, p. 410.

Université de Bordeaux I,
Institut du Pin,
351, *cours de la Libération,*
33-*Talence,*
Gironde.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Étude électroanalytique dans le fluorure d'hydrogène liquide. Réalisation d'électrodes et domaine d'électroactivité.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Masson** et **Jacques Devynck**, présentée par M. Gaston Charlot.

On a réalisé des électrodes gainées de polytétrafluoroéthylène pour effectuer des recherches d'électrochimie analytique dans le fluorure d'hydrogène liquide anhydre. Le domaine d'électroactivité du solvant a été étudié, à différentes électrodes métalliques, en présence de divers électrolytes supports. Le couple $Cu/CuF_2/F^-$ est utilisé comme référence de potentiel.

Compte tenu de l'intérêt croissant que suscite le fluorure d'hydrogène liquide anhydre en électrochimie [(1), (2)], nous avons entrepris une étude des propriétés dans ce solvant par les techniques de l'électrochimie analytique. Nous décrivons ici les électrodes réalisées, et les résultats des premières déterminations.

La toxicité du fluorure d'hydrogène et sa réactivité vis-à-vis du verre nous ont amenés à concevoir une rampe de manipulation en polymères fluorés. Cette installation, qui sera décrite ultérieurement, a été construite à partir d'éléments interchangeables en polychlorotrifluoroéthylène, fournis par les Services d'Études Technologiques du Département de Génie Isotopique du Commissariat à l'Énergie Atomique, qui nous ont aimablement fait bénéficier de leur expérience.

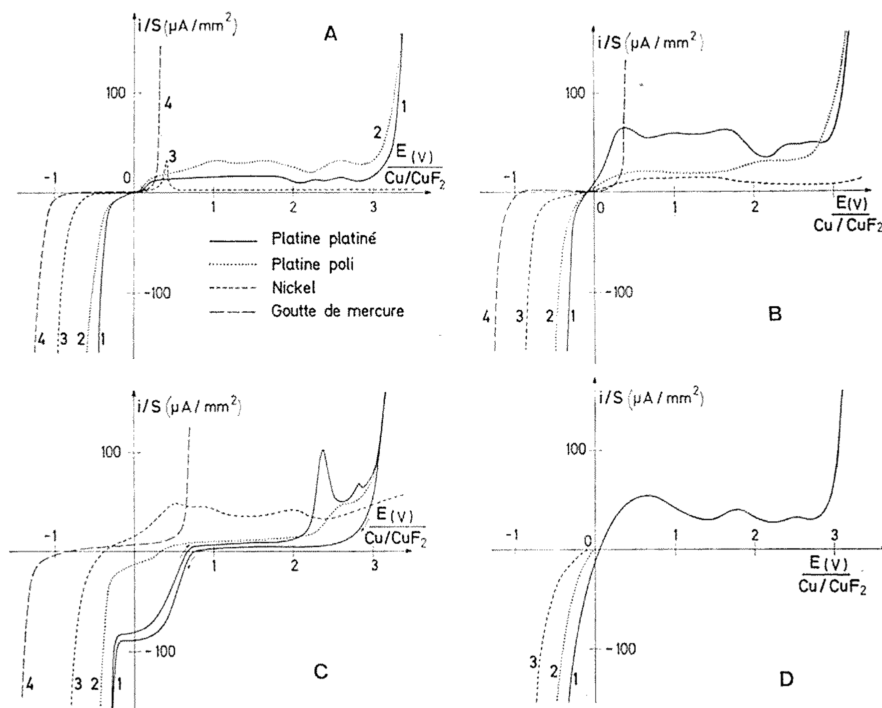
Les électrodes que nous avons réalisées comprennent une tige rigide d'acier inoxydable, portant soudée à son extrémité la partie active proprement dite. L'ensemble, à l'exception de cette partie active, est recouvert d'une gaine de « Téflon », refermée de façon parfaitement jointive sur le métal, et munie d'un rodage assurant un emboîtement étanche dans la cellule de mesure.

Sur ce modèle ont été construites des électrodes à fil de platine ou de nickel, utilisables comme électrodes auxiliaires, et des électrodes à plaque de cuivre servant de référence. Ces électrodes peuvent être placées dans des compartiments séparés terminés par une pastille de « Téflon » fritté poreux.

Nous avons réalisé par ailleurs deux types d'électrodes indicatrices :

— Électrodes tournantes : elles sont constituées d'un embout actif interchangeable en platine (Ø = 0,8 mm), nickel (Ø = 0,8 mm), ou carbone vitreux (Ø = 3 mm), enrobé de « Téflon 160 », et vissé de façon étanche à l'extrémité d'une tige d'acier inoxydable gainée de « Téflon 7 ». Cette tige tourne dans une gaine en « Téflon 160 », emboîtée par rodage dans la cellule de mesure. La gaine comporte deux paliers de guidage, usinés avec un jeu de 20 μ, ce qui réduit au minimum les fuites de fluorure d'hydrogène gazeux durant les enregistrements voltampérométriques.

— capillaire à gouttes de mercure : les travaux de H. Raaen (3) ont montré l'intérêt des études polarographiques dans le fluorure d'hydrogène. Toutefois, la méthode de fabrication de l'électrode à gouttes décrite par cet auteur est difficile à mettre en œuvre, et assez aléatoire. Nous avons réalisé, d'une façon plus simple, un capillaire en « Téflon 160 » de 120 μ de diamètre et de 70 mm de longueur, dont le débit peut être régularisé



Domaine d'électroactivité aux diverses électrodes en présence d'électrolyte support 0,2 M. A : KF; B : $(CH_3)_4NPF_6$; C : KBF_4; D : SbF_5.

par un capillaire en verre encastré dans sa partie supérieure évidée à cet effet.

Notre référence de potentiel est constituée à partir du système Cu/CuF_2 saturé/KF 0,2 M, décrit dans la littérature (4) comme étant réversible. Les électrodes de référence sont obtenues en fluorant les plaques de cuivre, par oxydation anodique à courant imposé dans le fluorure d'hydrogène, en présence de fluorure de potassium 0,5 M. La densité de courant choisie est de 30 μA/mm², soit pour une surface de 1 cm² un courant de 3 mA, maintenu pendant 1000 s. Au cours de ce traitement, les électrodes de cuivre se recouvrent d'un dépôt blanc terne de fluorure cuivrique. Deux

de ces électrodes, préparées dans les mêmes conditions, présentaient entre elles une différence de potentiel stable, inférieure à 10 mV. Un contrôle, effectué après un mois d'utilisation, a donné un écart du même ordre de grandeur. Ce système peut donc être valablement utilisé comme référence. Les électrodes de référence sont placées, durant leur emploi, dans un compartiment séparé contenant une solution de fluorure de potassium 0,2 M.

Dans la majorité des recherches voltampérométriques publiées jusqu'à présent, il est fait appel aux fluorures alcalins comme électrolytes supports. Ces fluorures étant les bases les plus fortes existant dans le fluorure d'hydrogène, ceci aboutit à opérer exclusivement en milieu basique. Pour pouvoir étudier l'influence des variations d'acidité du milieu sur les propriétés en solution, nous avons déterminé le domaine d'électroactivité du solvant en présence de divers électrolytes supports de basicité ou d'acidité variables. Le fluorure de potassium, utilisé tout d'abord, est, comme nous venons de le rappeler, une base forte; nous avons utilisé ensuite l'hexafluorophosphate de tétraméthylammonium, puis le fluoroborate de potassium, électrolytes supports peu basiques : les acides conjugués, PF_5 et BF_3, sont en effet, le premier surtout, des acides de force moyenne [5]. Nous avons enfin opéré en présence de pentafluorure d'antimoine, composé qui est mentionné par plusieurs auteurs comme étant un acide fort [[5], [6]].

Nous avons ainsi tracé, au moyen d'un montage classique à trois électrodes, les courbes voltampérométriques sur platine poli, puis platiné, sur nickel et sur mercure, à 25°C (*voir* figure).

Pour une densité de courant de 200 $\mu A/mm^2$, le domaine d'électroactivité est limité, vers les potentiels négatifs, comme il est indiqué ci-après :

Electrode	Electrolyte support 0,2 M			
	KF	$(CH_3)_4NPF_6$	KBF_4	SbF_5
Platine platiné............	—0,39 V	—0,38 V	—0,30 V	—0,35 V
» poli...............	—0,55	—0,50	—0,45	—0,49
Nickel poli...............	—0,90	—0,88	—0,80	—0,88
Mercure (goutte)..........	—1,15	—1,25	—1,40	–

(Toutes les valeurs de potentiel sont exprimées par rapport au système de référence $Cu/CuF_2/KF$ 0,2 M).

Les courbes courant-potentiel cathodiques traduisent la réduction de HF en H_2 et F^- en milieu basique, et celle de H^+ en H_2 en milieu acide. Elles sont bien définies, particulièrement sur platine platiné. Leur analyse mathématique montre qu'elles vérifient l'équation théorique exponentielle. Toutefois, en présence de fluoroborate de potassium, ces courbes présentent, sur platine platiné, une vague bien définie, à — 0,50 V, qui précède la limitation due à la réduction du solvant; l'origine de cette vague n'a pas encore pu être précisée.

Les courbes courant-potentiel anodiques sont bien définies dans le fluoroborate de potassium, et présentent des courants résiduels de l'ordre de 10 μA/mm². Par contre, dans les autres milieux, en particulier dans le pentafluorure d'antimoine, on observe des courants résiduels importants (de 30 à 50 μA/mm²). De toute façon, les phénomènes se produisant en oxydation ne sont simples qu'à l'électrode à goutte de mercure : le domaine d'électroactivité est alors limité à + 0,35 V par l'oxydation du mercure. Sur platine et sur nickel interviennent des phénomènes de passivation qui augmentent l'étendue du domaine de potentiel accessible et empêchent souvent de le définir précisément. Ils ont été mis en évidence, en exploration anodique, d'une manière très nette dans le fluoroborate de potassium pour le platine (dans ce cas, des pics apparaissent entre + 2 et + 2,8 V), et, pour le nickel, dans le fluorure de potassium, où l'on observe un pic à + 0,40 V. L'électrode de nickel permet alors d'atteindre des potentiels de l'ordre de + 10 V sans que la densité de courant dépasse 200 μA/mm². La limite supérieure du domaine d'électroactivité a néanmoins pu être observée sur platine, à + 3 V en présence de fluorure de potassium, et à + 3,2 V en présence de fluoroborate. Cette limite correspond vraisemblablement à l'oxydation en fluor des ions fluorure plus ou moins libres selon l'acidité de l'électrolyte.

La présence en solution d'impuretés électroactives, qui se traduit par des courants résiduels élevés, nous amènera dans la suite à reprendre la purification du fluorure d'hydrogène utilisé, en l'occurence « HF anhydre haute pureté » fourni par « Ugine-Kuhlmann ».

(*) Séance du 17 avril 1972.

(1) N. Hackerman, E. S. Snavely Jr et L. D. Fiel, *Corros. Sci.*, 7, 1967, p. 39.
(2) E. A. Aikazyan, N. M. Arakelyan et S. E. Isabekyan, *Isv. Akad. Nauk Armyanskoi S. S. R. Khim. Nauki*, 17, 1964, p. 131.
(3) H. P. Raaen, *Anal. Chem.*, 34, 1962, p. 1715.
(4) B. Burrows et R. Jasinski, *J. Electrochem. Soc.*, 115, 1968, p. 348.
(5) A. F. Clifford et S. Kongpricha, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 20, 1961, p. 147.
(6) A. W. Dean, R. J. Gillespie, R. Hulme et D. A. Humphreys, *J. Chem. Soc.* (A), 2, 1971, p. 341.

Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires,
B. P. nº 6,
91-*Gif-sur-Yvette, Essonne*
et
Laboratoire de Chimie Analytique et d'Électrochimie,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris,* 5e.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les différents processus d'oxydation du diborure de zirconium.* Note (*) de MM. **Albert Lebugle** et **Gérard Montel**, présentée par M. Georges Chaudron.

On montre qu'aux températures comprises entre 520 et 620°C l'oxydation du diborure de zirconium donne naissance à un film de zircone amorphe stabilisée par l'oxyde borique, et que ce film se transforme ensuite en zircone cristallisée non protectrice. Aux températures supérieures à 650°C, la zircone cristallisée se forme directement par oxydation du diborure et peut constituer une couche protectrice. Entre 620 et 650°C, on passe du premier processus au second.

Nous avons montré dans une Note précédente ([1]), que l'oxydation du diborure de zirconium dans une atmosphère sèche d'oxygène-argon contenant 50 % d'oxygène, obéit à des lois différentes entre 300 et 520°C

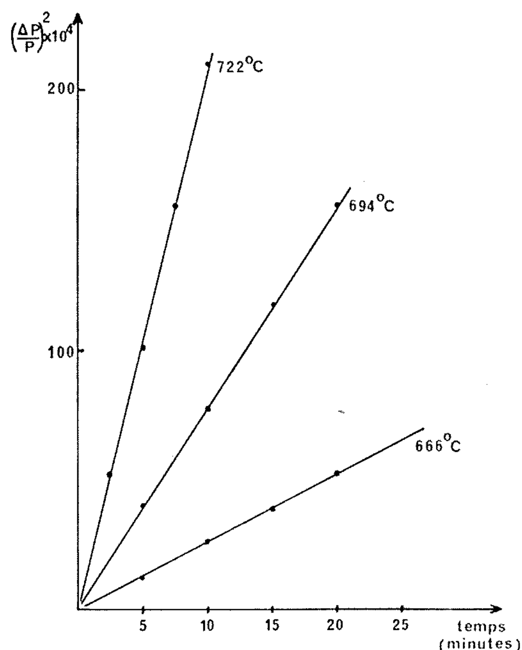


Fig. 1. — Courbes d'oxydation isotherme du diborure de zirconium aux températures supérieures à 650°C.

d'une part, entre 520 et 620°C d'autre part. Dans le premier domaine, l'oxydation est ménagée, très probablement par suite de la formation d'un film continu d'oxyde amorphe. Dans le second, la cinétique d'oxydation isotherme devient progressivement linéaire après plusieurs étapes préliminaires et nous avons associé cette cinétique à la formation de zircone cristallisée quadratique non protectrice.

Dans cette Note, nous présentons des résultats complémentaires relatifs à l'oxydation du diborure de zirconium à des températures supérieures à 620°C, et nous proposons une interprétation de l'ensemble des phénomènes observés.

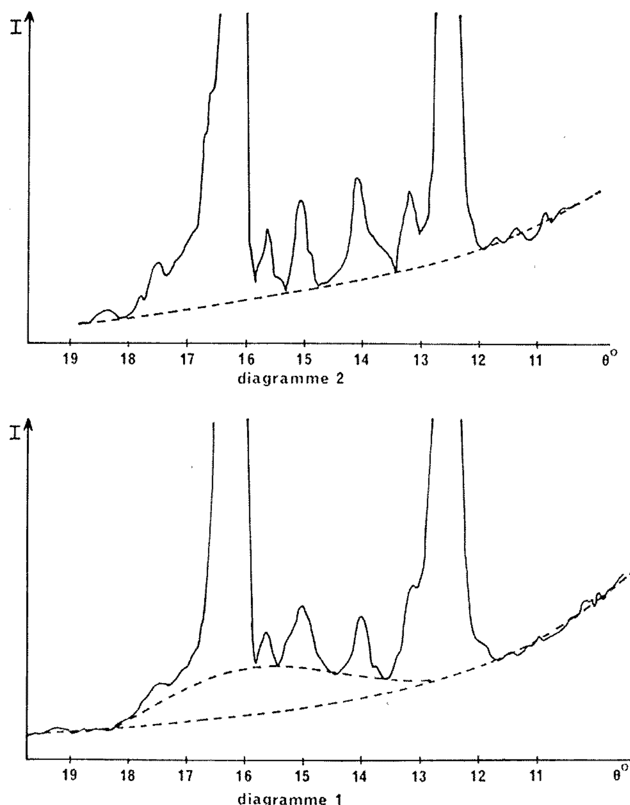


Fig. 2. — Diagrammes de diffraction des rayons X de diborure de zirconium oxydé dans le domaine de formation de la zircone amorphe (diagramme 1), et dans le domaine de formation directe de la zircone cristallisée (diagramme 2).

Nous avons étudié l'oxydation isotherme du diborure de zirconium en poudre par thermopesée entre 620 et 750°C, à la pression atmosphérique, dans un mélange argon-oxygène 50 %, 50 %, et nous limitant à des taux d'oxydation réduits pour respecter les conditions définies dans la Note précédente ([1]). Cette étude a montré qu'à partir de 650°C, les cinétiques d'oxydation isothermes sont paraboliques dès le début de la réaction (*fig.* 1). Il se forme dans ces conditions, un film constitué d'oxyde borique et de zircone quadratique métastable partiellement transformée en zircone monoclinique. Lorsque la température s'élève, la forme monoclinique devient prépondérante.

Entre 620 et 650°C, l'allure des isothermes évolue et on assiste au passage progressif de la loi d'oxydation linéaire à la loi d'oxydation parabolique.

Si l'on fait abstraction des phénomènes qui se produisent aux températures inférieures à 520°C — qui ont été décrits dans la Note précédente [1] — les vitesses d'oxydation évoluent donc de façon très différente en fonction du temps, suivant que l'on se trouve à des températures inférieures à 620°C ou supérieures à 650°C : la vitesse d'*oxydation initiale* du diborure est en effet nettement plus élevée aux températures supérieures

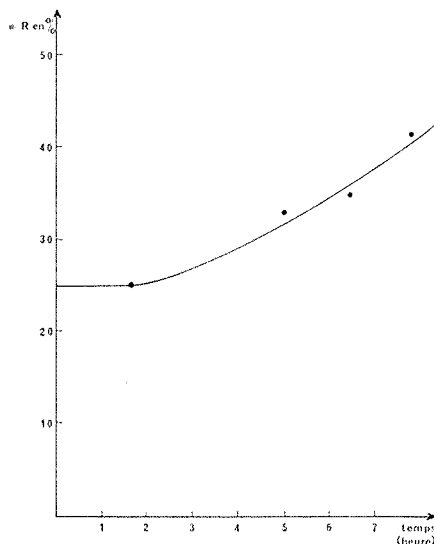


Fig. 3. — Variation du rapport $R = \frac{\text{Nombre de moles de } B_2O_3 \text{ libre}}{\text{Nombre de moles zircone} + B_2O_3}$ au cours de la transformation du film de zircone amorphe en zircone quadratique.

à 650°C, qu'aux températures inférieures à 620°C, mais cette vitesse diminue considérablement au cours du temps dans le premier cas, tandis qu'elle reste constante, après quelques fluctuations initiales, dans le second.

Il est possible d'interpréter ces dernières observations en considérant les processus de formation de la zircone cristallisée aux températures inférieures à 620°C ou supérieures à 650°C.

Au-dessous de 620°C, on peut établir par diffraction des rayonx X, ou par dosage de l'acide borique libre, que la zircone cristallisée se forme à partir d'un film de zircone amorphe stabilisée par l'oxyde borique : on constate, en effet, que la zircone quadratique n'apparaît qu'au-delà d'un taux d'oxydation de 1 %, bien qu'elle soit visible à une teneur très inférieure. En outre, le diagramme de rayons X du diborure oxydé, présente un halo caractéristique de la zircone amorphe (*fig.* 2, diagramme 1). D'autre part, il est possible de suivre la variation de la quantité de zircone quadra-

tique formée au cours du temps, en dosant l'oxyde borique libéré par suite de la cristallisation de la zircone amorphe : on sait en effet que cet oxyde est pratiquement insoluble dans la zircone cristallisée, tandis que la zircone amorphe peut en contenir jusqu'à 33 % (en moles) en solution solide. De la sorte, on peut calculer que la formation d'une solution solide saturée d'oxyde borique dans la zircone amorphe, par oxydation du diborure, conduit à un mélange de solution solide saturée amorphe et d'oxyde borique libre contenant 25 % en moles d'oxyde libre. Au contraire, si la totalité de la zircone formée est cristallisée, le mélange d'oxydes produit par oxydation du diborure contient 50 % en moles d'oxyde borique libre. On voit sur la figure 3, comment varie en fonction du temps la fraction d'oxyde borique libre quand l'oxydation a lieu à 560°C. Cette courbe montre bien que la solution solide d'oxyde de bore dans la zircone amorphe se transforme progressivement au cours du temps en un mélange de zircone cristallisée et d'oxyde borique libre. Dans ces conditions, la zircone cristallisée peut se former ailleurs qu'à l'interface diborure-oxyde, et l'on ne peut pas envisager la formation d'un film adhérent continu de cette zircone cristallisée : on rend compte ainsi de la cinétique d'oxydation linéaire observée expérimentalement.

Au-dessus de 650°C, les phénomènes précédents ne sont jamais observés. La zircone quadratique métastable se forme alors dès le début de l'oxydation : il n'apparaît en particulier aucun halo sur le diagramme de diffraction du diborure oxydé (*fig.* 2, diagramme 2). On sait d'ailleurs que, dans ces conditions, les températures sont supérieures à la température maximale de cristallisation des coprécipités de zircone amorphe stabilisée par l'oxyde borique [1]. On peut alors envisager la croissance d'un film continu protecteur de zircone quadratique qui conduit à la cinétique parabolique observée expérimentalement. Nous nous attachons actuellement à préciser les facteurs responsables de l'effet protecteur de cette couche.

(*) Séance du 20 mars 1972.

(1) A. Lebugle et G. Montel, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 546.

Laboratoire
de Physicochimie des Solides
et des Hautes températures,
Équipe de Recherche
associée au C. N. R. S.,
38, *rue des Trente-Six-Ponts,*
31-*Toulouse,*
Haute-Garonne.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les diborates hydratés de lithium et de sodium.* Note de (*) de M. **Ali Benhassaïne**, présentée par M. Georges Champetier.

Les systèmes binaires H_2O-2 B_2O_3.Li_2O et H_2O-2 B_2O_3.Na_2O ont été étudiés. Deux hydrates nouveaux du diborate de lithium ont été mis en évidence : le di et le monohydrate. Les domaines d'existence des différentes hydrates rencontrés au-dessus de la température d'ébullition des solutions saturées ont été délimités pour la première fois.

Dans le cadre d'une étude systématique sur les diborates alcalins [1] les systèmes binaires eau-diborate ont été réexaminés dans le cas du lithium et du sodium, à l'aide d'un nouvel appareillage d'analyse thermique différentielle [2].

Le diborate de lithium. — Au cours d'une étude antérieure [3] les hydrates à 4 et 3 H_2O sont signalés. Cependant la nature de l'hydrate le plus riche en eau est contestée. Reburn et Gale [4], Gode [5] en font un trihydrate. Crofts et Perry [6] indiquent un pentahydrate, confirmant ainsi la formule du produit commercial proposé par la « British Drug Houses ». Une étude récente [7] de l'isotherme 100°C du système ternaire montre que deux hydrates du diborate de lithium s'y manifestent : le trihydrate (stable) et le dihydrate (métastable).

Les nouveaux équilibres liquide-solide, obtenus au-dessus de 100°C, sont représentés sur la figure 1. Les graphiques calorimétriques ont contribué à préciser la nature des invariants. Les mesures de solubilité sous pression ont confirmé les résultats.

Les domaines stables sont ceux du trihydrate (de — 3 à 150°C) du dihydrate (de 150 à 272°C), du monohydrate (de 272 à 387°C) enfin du sel anhydre (au-dessus de 387°C). Des équilibres métastables apparaissent et dépendent du produit de départ.

Le diborate trihydraté (2-1-3) est en équilibre stable avec les solutions saturées de — 3°C (température de l'eutexie glace-sel) jusqu'à 150°C, température à laquelle une réaction de transition donne naissance au dihydrate. Cependant le trihydrate se maintient souvent au-delà de cette température et donne une péritexie métastable qui fait apparaître le monohydrate à 194°C. La transition stable : 2-1-3 $\rightleftharpoons$ 2-1-2 s'observe plus facilement à l'aide d'un appareil offrant un certain volume mort. Déjà signalée [4] elle a été interprétée comme une transition entre tétra et trihydrate.

Le diborate dihydraté participe aux équilibres liquide-solide de 150 à 272°C. A cette dernière température il donne le monohydrate et une

solution à 7,52 % en $2\,B_2O_3.Li_2O$. Ce domaine d'existence déjà signalé avait été attribué au diborate trihydraté et la péritexie à 272°C interprétée comme la transition entre le trihydrate et l'anhydre.

Le diborate monohydraté présente un large domaine d'existence entre 272 et 387°C, température à laquelle il donne le sel anhydre et une solution à 10 %.

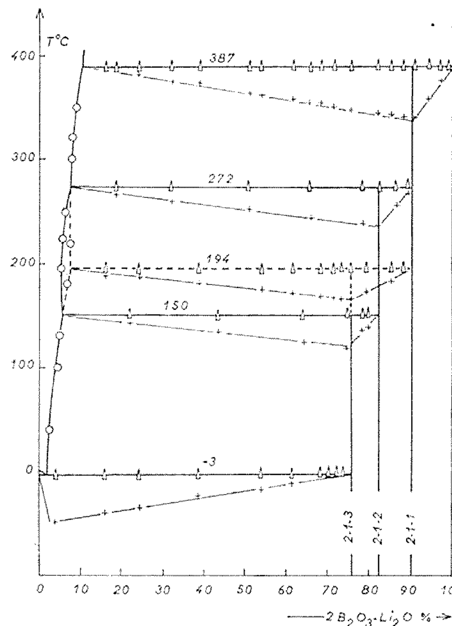


Fig. 1

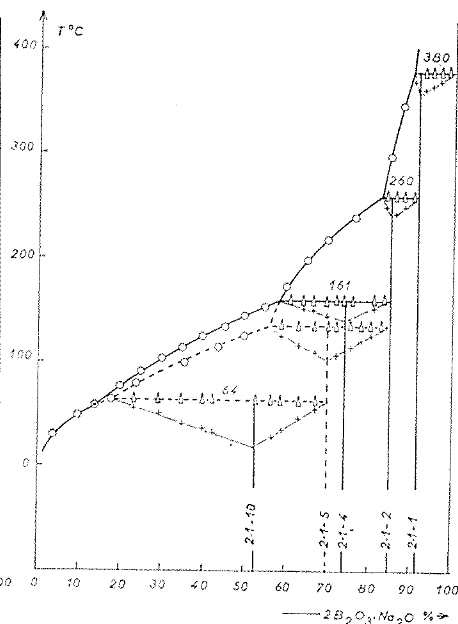


Fig. 2

○ Solubilité; △ Analyse thermique; + Effet thermique.

Pour lever toute ambiguïté, des mesures d'analyse thermique ont été réalisées sur le diborate « pentahydraté » commercial, sur les phases solides obtenues à 30 et 80°C dans les systèmes ternaires H_2O-LiCl-$2\,B_2O_3.Li_2O$ et H_2O-B_2O_3-Li_2O, sur des mélanges eau-diborate trihydraté recuits à basse température.

Tous les essais ont conduit aux mêmes résultats : le trihydrate donne préférentiellement les transitions à 194 et 387°C. Le dihydrate, préparé vers 200°C en tube scellé à partir de diborate humide, montre deux phénomènes à 272 et 387°C. En présence de volume mort, 3 paliers apparaissent à 150, 272 et 387°C.

L'analyse thermogravimétrique confirme les résultats : le diborate trihydraté humide offre un départ d'eau dès la température ordinaire et l'apparition d'un palier entre 50 et 180°C pour la composition $3\,H_2O$. Au-delà, la déshydratation conduit au composé anhydre. Le diborate

dihydraté présente deux paliers, le premier de 50 à 220°C, le second de 250 à 350°C.

Les diagrammes de poudre du dihydrate ont été aisément obtenus. Celui du monohydrate a nécessité de longs recuits en tube scellé.

Le diborate de sodium. — C'est le borate le plus étudié et le mieux connu. Il existe sous la forme de trois hydrates présents dans la nature : *le borax* ($2\,B_2O_3.Na_2O.10\,H_2O$), *la tincalconite* (à 5 molécules d'eau), *la kernite* (à $4\,H_2O$). Cependant, si les composés hydratés de sodium ont fait l'objet d'études détaillées au-dessous de la température d'ébullition grâce à l'examen du système ternaire [8] et aux mesures de solubilité du diborate, le système binaire eau-diborate de sodium n'a jamais fait l'objet d'études au-dessus de 140°C.

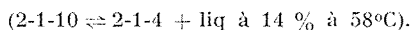
Les équilibres obtenus sont représentés sur la figure 2. La calorimétrie des invariants a permis de préciser la nature des hydrates; la solubilité sous pression a complété les résultats.

Cinq domaines stables ont été déterminés. Ce sont ceux du décahydrate (jusqu'à 58°C), du tétrahydrate (de 58 à 161°C), du dihydrate (de 161 à 260°C), du monohydrate (de 260 à 380°C) enfin du sel anhydre au-dessus de 380°C.

Un domaine entièrement métastable se manifeste entre 64 et 136°C; il concerne le pentahydrate, en relation avec deux parties métastables des domaines du déca et dihydrate.

Le *borax* soumis à l'analyse thermique présente une transition à 64°C qui donne naissance au pentahydrate et à une solution à 18 %.

La transition stable entre le déca et le tétrahydrate n'a jamais pu être observée (même à partir d'un mélange des deux hydrates). Elle se déduit par extrapolation des courbes de solubilité :

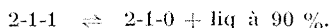


(2-1-10 $\rightleftharpoons$ 2-1-4 + liq à 14 % à 58°C).

La *tincalconite* et la *kernite* présentent, quant à elles, deux transitions, l'une stable à 161°C (2-1-4 $\rightleftharpoons$ 2-1-2 + liq à 58,5 %), l'autre métastable à 136°C (2-1-5 $\rightleftharpoons$ 2-1-2 + liq à 56 %). Benrath [9] proposait pour le pentahydrate, une fusion congruente à 140°C déterminée par des mesures de solubilité.

Examinés aux rayons X, les produits obtenus par déshydratation du penta et tétrahydrate montrent un caractère nettement amorphe qui persiste malgré des recuits. Cependant les mélanges compris entre les compositions 83 et 91 %, soumis à l'analyse thermique présentent un phénomène exothermique à 240°C suivi rapidement, à 260°C, d'un accident endothermique qui a pu être interprété comme la transition 2-1-2 $\rightleftharpoons$ 2-1-1 + liq à 83 %. Ce composé, dénommé métakernite, $2\,B_2O_3.Na_2O.2\,H_2O$ a été signalé. Il se formerait lors d'une déshydratation réversible du tétrahydrate [10].

Les mélanges compris entre 90 % et l'anhydre montrent un phénomène à 350°C qui correspond à la cristallisation du monohydrate suivie, à 380°C de la réaction



$$2\text{-}1\text{-}1 \rightleftharpoons 2\text{-}1\text{-}0 + \text{liq à } 90\ \%.$$

Le monohydrate, $2\,B_2O_3.Na_2O.H_2O$, lui aussi a été signalé [11]. Il précipiterait à partir de solutions portées sous pression à des températures supérieures à 180°C.

L'analyse thermogravimétrique et radiocristallographique, ainsi que la mesure des solubilités sous pression, ont permis de confirmer les résultats obtenus par analyse thermique.

(*) Séance du 17 avril 1972.

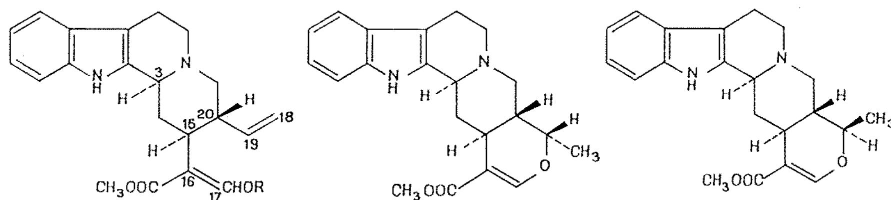
(1) P. Tolédano et A. Benhassaïne, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1141.
(2) P. Tolédano et A. Benhassaïne, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1577.
(3) R. Bouaziz, *Ann. Chim.*, 1961, p. 380.
(4) W. J. Reburn et W. A. Gale, *J. Phys. Chem.*, 59, 1955, p. 19.
(5) H. Gode, *Lalvijas PSR Akad Vestis*, 3, n° 20, 1949, p. 91.
(6) J. D. Crofts et G. S. Perry, U. K. At. Energy Authority At Weapons Res. Estab O. 28/64, 1964.
(7) A. Benhassaïne, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1442.
(8) N. P. Nies et W. Hulbert, *J. Chem. Eng. Data*, 12, 1967, p. 303.
(9) Benrath, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 249, 1942, p. 245.
(10) Menzel et Schulz, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 245, 1940, p. 178.
(11) Ball et Kemp, U. S. Pat. n° 2.773.738 (11 décembre 1956); Brit. Pat. n° 737.925 5 octobre 1955); Ball, Kemp et Nies, Brit. Pat. n° 737.967 (5 octobre 1955).

Laboratoire
de Chimie minérale des Sels,
Université Paris VI,
9, *quai Saint-Bernard,*
Bât. F,
75-*Paris,* 5e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Obtention de dérivés de l'hétéroyohimbane à partir de la corynanthéine.* Note (*) de MM. **Léon Djakouré**, **François-Xavier Jarreau**, **Robert Goutarel** et **Maurice-Marie Janot**, Membre de l'Académie.

Quelques dérivés de l'hétéroyohimbane sont obtenus par oxymercuration de la double liaison vinylique de la corynanthéine. A partir de la déméthylcorynanthéine, on prépare l'ajmalicine et l'épi-19 ajmalicine optiquement actives.

La corynanthéine, **1**, et l'ajmalicine, **3** (δ-yohimbine), sont des alcaloïdes dont les structures planes ont été établies dans notre laboratoire [(1) à (4)] en 1951. Il avait été postulé (2) que la corynanthéine, **1**, par l'intermédiaire de la déméthylcorynanthéine, **2** (5), doit conduire par cyclisation aux alcaloïdes du groupe de l'hétéroyohimbane : tétrahydroalstonine, δ-yohimbine.



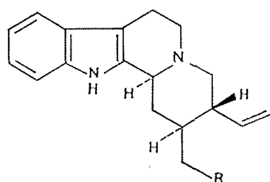
1 : R = CH_3, corynanthéine
2 : R = H, déméthyl-corynanthéine
3 : Ajmalicine
4 : Épi-19 ajmalicine

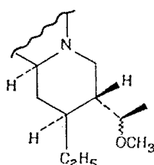
La configuration absolue des carbones 3, 15 et 20 étant la même dans la corynanthéine, **1**, et l'ajmalicine, **3** (6), il nous a paru intéressant d'examiner les possibilités de préparation de cet alcaloïde à partir de la corynanthéine facilement accessible. Ceci nous a conduits à une étude systématique des méthodes permettant la formation d'un cycle pyrannique à partir d'une double liaison vinylique et d'une fonction oxygénée convenablement située.

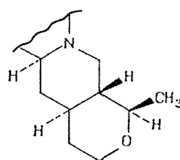
Les méthodes d'oxymercuration, abondamment étudiées dans diverses séries (7), ont été retenues et l'application de ces méthodes à un alcaloïde indolique de configuration connue doit donner des indications utiles concernant le cours stérique de la réaction.

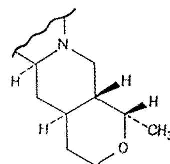
La parution récente d'un travail ayant pour objet la synthèse totale d'alcaloïdes du groupe de l'hétéroyohimbane (8) et utilisant l'oxymercuration dans l'étape de formation de l'hétérocycle oxygéné, nous conduit à publier nos propres résultats.

Nos essais ont porté sur le corynanthéane, **5**, le corynanthéol, **6**, l'acide corynanthoïque, **7**, et son ester méthylique, **8**, sur le corynanthéal, **9**, et enfin sur la déméthylcorynanthéine, **2**. Les meilleurs résultats ont été obtenus par action de l'acétate mercurique en milieu acide



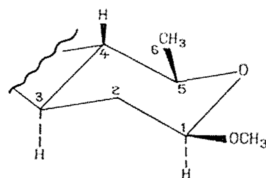




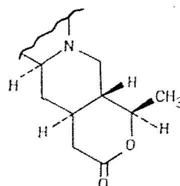


5 : R = CH_3
6 : R = CH_2OH
7 : R = COOH
8 : R = $COOCH_3$
9 : R = CHO

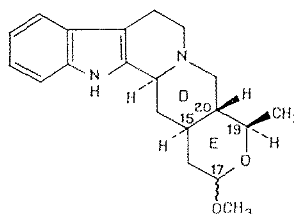
10 **11** **12**



15 : β-D-méthyl *arabino* hexopyrannoside



13



14 : OCH_3 17 α
15 : OCH_3 17 β

(*a*, MeOH et NO_3H; *b*, CH_3COOH), la réduction du dérivé mercurique étant effectuée *in situ* selon la technique préconisée par Brown et coll. (9), NaOH 3 M/BH_4Na.

5 conduit selon *a* au mélange des deux dérivés méthoxylés **10** difficilement séparables. L'un d'eux a été obtenu pur par chromatographie, $C_{20}H_{28}ON_2$, $M^{+\cdot}$ 312, F 151-152° (MeOH), $[\alpha]_D - 9°$; *RMN* : *d*, 1,10, J = 6 (CH_3-18), *s* 3,33 (OCH_3), *Qd*, 3,93, J = 6, J' = 3 (H-19), *m*, 6,90-7,70 (H aromatiques), *s* large, 7,79 (=NH indolique).

6 donne, selon *a* et *b*, le mélange de **11** et de **12** (Rdt global 80 %), séparés par chromatographie : **11**, $C_{19}H_{24}ON_2$, $M^{+\cdot}$ 296, F 253-255° (MeOH), $[\alpha]_D - 11°$, *RMN* : *d*, 1,18, J = 7 (CH_3-18), *Qd*, 4,02, J = 7, J' = 3 (H-19), *m*, 6,90-7,60 (H aromatiques), *s* large, 8,11 (=NH indolique); **12**, $C_{19}H_{24}ON_2$, $M^{+\cdot}$ 296, F 236-238° (MeOH), $[\alpha]_D - 51°$; *RMN* : *d*, 1,19, J = 6 (CH_3-18), *m*, 6,90-7,50 (H aromatiques), *s* large, 7,73 (=NH indolique).

Le traitement selon *a* de l'acide corynanthoïque, **7**, et de son ester **8** conduit à une seule lactone **13**, le méthyle 18 étant équatorial, $C_{19}H_{22}O_2N_2$, $M^{+\cdot}$ 310, F > 280° (EtOH), $[\alpha]_D$ — 131° (pyridine); *RMN*(pyridine) : *d*, 1,27, J = 6,5 (CH_3-18), *Qd*, 4,09, J = 9,5, J' = 6,5 (H-19 *a*), *m*, 7,10-7,80 (H aromatiques), *s* large, 11,33 (=NH indolique).

Un résultat fort important est obtenu à partir du corynanthéal **9** et constitue apparemment le premier exemple de cyclisation d'un aldéhyde sur une double liaison dans les conditions de l'oxymercuration. **9**, traité selon *a*, conduit avec un rendement global de 30 %, au mélange des méthyl-acétals cycliques **14** et **15**, qui ont été séparés par chromatographie : **14**, $C_{20}H_{26}O_2N_2$, $M^{+\cdot}$ 326, F 233-235° (acétone), $[\alpha]_D$ + 32°; *RMN* : *d*, 1,18, J = 6,5 (CH_3-18), *s*, 3,38 (OCH_3), *Qd*, 3,63, J = 9,5, J' = 6,5 (H-19 *a*), *s* large, 4,75 correspondant à des couplages *a-e* et *e-e* (H-17) et par conséquent à un groupe OCH_3-17 α.

15, $C_{20}H_{26}O_2N_2$, $M^{+\cdot}$ 326, F 212-213° (acétone-benzène), $[\alpha]_D$ — 80°, *RMN* : *d*, 1,26, J = 6,5 (CH_3-18), *s*, 3,50 (OCH_3), *m* à allure de *d*, 4,41, J = 7,5 (H-17 *a*) correspondant à une conformation équatoriale du groupe OCH_3-17 β. Le signal du proton H-19 est dissimulé dans **15** par celui de OCH_3, mais le traitement de **15**, à la température ambiante, dans le méthanol chlorhydrique, conduit à un mélange en équilibre de **14** et de **15**, **14** avec OCH_3 axial étant majoritaire. **14** et **15** possèdent donc la même configuration H-19 α, le méthyle 18 étant équatorial, le carbone 17 ayant les propriétés anomériques du carbone 1 d'un méthyl glycopyrannoside. Le cycle E de **14** et **15** peut être considéré comme un tétra-désoxy-2.3.4.6 D-*arabino* hexopyrannose substitué en 3 et 4, **14** et **15** en étant respectivement les α et β-méthylglycosides,

$$\Delta [M]_D : + 105° — (— 260°) = + 365°.$$

Enfin, la déméthylcorynanthéine, **2**, traitée selon *a* ou *b*, conduit au mélange de l'ajmalicine **3** et de l'épi-19 ajmalicine **4**, cette dernière étant majoritaire par oxymercuration dans l'acide acétique. Ces deux produits ont été séparés par chromatographie : ajmalicine **3**, $C_{21}H_{24}O_3N_2$, $M^{+\cdot}$ 352, ayant les constantes décrites dans la littérature [4] : F 254-256°, $[\alpha]_D$ — 59°; *RMN* : *d*, 1,16, J = 6,5 (CH_3-18), *s*, 3,70 (OCH_3), *Qd*, 4,60, J = 6,5, J' = 3 (H-19 *e*), *m*, 6,90-7,50 (H aromatiques), *d*, 7,50, J = 1 (H-17), *s* large, 8,00 (=NH indolique), et épi-19 ajmalicine **4**, $C_{21}H_{24}O_3N_2$, $M^{+\cdot}$ 352, F 124-127° (acétone-benzène), $[\alpha]_D$ + 56°, *RMN* : *d*, 1,31, J = 6,5 (CH_3-18), *s*, 3,69 (OCH_3), *Qd*, 3,80, J = 9,5, J' = 6,5 (H-19 *a*), *m*, 6,90-7,50 (H aromatiques), *d*, 7,51, J = 1,5 (H-17), *s* large à 8,08 (=NH indolique).

L'un de nous (L. D.) a effectué un stage dans le laboratoire du Professeur G. Szantay à Budapest et a profité des conseils avisés de ce spécialiste de la chimie des alcaloïdes indoliques.

Les produits décrits donnent des analyses et des spectres de masse correspondants à leurs formules brutes. Les points de fusion, pris en tube capillaire, ne sont pas corrigés. Les pouvoirs rotatoires ont été mesurés (sauf exception) dans $CHCl_3$ à une température voisine de 20°C, $c = 1$. Les spectres de RMN ont été effectués sur un « Varian A-60 A », les produits étant en solution dans $CDCl_3$, déplacements chimiques en parties par million, constantes de couplage en hertz, tétraméthylsilane référence zéro, *s* singulet, *d* doublet, *Qd*, quadruplet dédoublé, etc.

(*) Séance du 10 avril 1972.

(1) M.-M. Janot, R. Goutarel et V. Prelog, *Helv. Chim. Acta*, 34, 1951, p. 1307.
(2) M.-M. Janot et R. Goutarel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1951, p. 588.
(3) Raymond-Hamet et R. Goutarel, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 431.
(4) R. Goutarel et A. Le Hir, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1951, p. 909.
(5) A. Chatterjee et R. Goutarel, *Helv. Chim. Acta*, 33, 1950, p. 902.
(6) E. Wenkert, B. Wickberg et C. L. Leicht, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 5037.
(7) J. Chatt, *Chem. Rev.*, 48, 1951, p. 7; D. Seyferth, *Org. Metall. Ch. Rev. B.*, 1969, p. 299; 1970, p. 261; 1971, p. 462.
(8) J. Gutzwiller, G. Pizzolato et M. Uskokovic, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 5907.
(9) H. C. Brown et P. Geoghegan Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 1522.

C. N. R. S.,
Institut de Chimie
des Substances naturelles,
91-Gif-sur-Yvette,
Essonne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Concentration des constituants insaponifiables des huiles par extraction liquide-liquide.* Note (*) de MM. **Habib Kallel** et **Charles Paquot**, présentée par M. Georges Champetier.

Détermination des conditions optimales pour l'obtention par extraction liquide-liquide à température ambiante d'un extrait concentré contenant la presque totalité de l'insaponifiable présent dans les huiles.

La plupart des huiles végétales ou animales, essentiellement constituées de triglycérides, contiennent à côté de ceux-ci de très faibles quantités de substances insaponifiables (moins de 1 %); celles-ci, particulièrement importantes à bien des points de vue, notamment biologiques et nutritionnels, sont par suite difficiles à isoler et à analyser, — bien que les techniques modernes de chromatographie aient permis de grands progrès en ce domaine.

Il a paru intéressant d'examiner dans quelles conditions il est possible de fractionner une huile en deux parties, l'une d'entre elles contenant le maximum possible d'insaponifiable dans le minimum de glycérides, — et ce sans aucune altération chimique des divers constituants présents. L'extraction liquide-liquide nous a paru susceptible de donner satisfaction.

Les constituants de l'insaponifiable étant de nature très diverse, allant de composés nettement polaires comme les alcools aliphatiques et les stérols libres à des composés apolaires comme des hydrocarbures, le liquide d'extraction devra être un mélange d'un solvant polaire et d'un solvant apolaire si l'on veut extraire les divers constituants de cet insaponifiable. Les divers facteurs pouvant intervenir sont la nature de chacun de ces deux solvants, leurs proportions relatives, la proportion du mélange solvant par rapport à l'huile de départ, la température à laquelle l'extraction est effectuée. Ce dernier facteur fera l'objet d'une Note ultérieure.

Les essais ont été effectués avec une huile d'olive vierge extra de Tunisie (région de Sousse), pratiquement neutre, et contenant 0,75 % d'insaponifiable (dosé selon la technique normalisée de saponification et extraction à l'hexane) [1]. Les extractions sont faites par agitation énergique de l'huile avec le mélange solvant, puis séparation des deux phases par centrifugation. Une nouvelle extraction de l'huile restante est effectuée avec un nouveau volume du mélange solvant, suivie de centrigugation. Cette opération est répétée 4 fois, mais en général les quantités extraites après la seconde, et surtout la troisième opération, deviennent négligeables. L'ensemble des extraits est évaporé sous vide et pesé, et sa teneur en insaponifiable déterminée.

Influence de la nature des solvants. — L'extraction des huiles par des solvants dits sélectifs n'est en fait pas un problème nouveau.

Des solutions assez complexes avaient vu le jour il y a plus de vingt ans [2], notamment extraction par le furfural, et fractionnement par le propane sous pression et au voisinage de son point critique. Mais ces solutions, suivies de réalisations industrielles, ont été progressivement abandonnées. Le vrai problème en effet n'était pas résolu : avoir une technique simple à mettre en œuvre, et faisant appel à des solvants faciles à éliminer. Ce sont ces considérations qui nous ont guidé.

Dans des proportions de 35 de solvant apolaire pour 65 de solvant polaire (en volumes), divers mélanges ont été examinés. Sans entrer dans le détail, ce qui sera fait dans une publication ultérieure, nous dirons que le mélange benzène/méthanol est celui donnant les meilleurs résultats, c'est-à-dire proportion d'insaponifiables extraits élevée pour une proportion de glycérides faible.

Influence de la proportion relative benzène/méthanol. — Le tableau I donne pour chaque mélange testé les moyennes obtenues pour quatre essais indépendants effectués à température ambiante. On y constate que la proportion d'huile extraite décroît régulièrement lorsque l'on passe du mélange 50/50 au mélange 10/90, que l'insaponifiable extrait passe dans les mêmes conditions par un maximum, et que par suite le mélange de 25 de benzène pour 75 de méthanol (en volumes) est celui extrayant la quantité la plus élevée d'insaponifiable et relativement peu de glycérides, mais que les mélanges voisins (20/80 et 15/85) donnent des résultats sensiblement analogues. Par contre les mélanges 50/50 ou 10/90 n'extraient que la moitié de l'insaponifiable, le premier ayant en outre l'inconvénient d'extraire beaucoup de glycérides.

Tableau I

Influence des proportions respectives des solvants polaire (méthanol) et apolaire (benzène)
[Conditions expérimentales : huile/mélange solvant = 35/65 (v/v)]

Benzène/méthanol (v/v)	Quantités extraites (en pour-cent de la quantité de départ) totales	insaponifiable	teneur en insaponifiable dans l'extrait (%)
50/50	31,0	57,2	1,4
35/65	19,4	90,8	3,5
25/75	12,6	91,7	5,4
20/80	12,1	91,2	5,6
15/85	12,0	89,5	5,5
10/90	9,3	53,3	4,3

Influence des proportions respectives d'huile et de mélange solvant. — Pour le mélange solvant benzène/méthanol 25/75 (v/v) le tableau II donne les résultats obtenus dans les mêmes conditions que précédemment lorsque le volume du mélange solvant par rapport à celui de

l'huile passe de 35/65 à 90/10 (en volumes). On y constate que l'extraction la meilleure a lieu pour 65 du mélange solvant et 35 d'huile (en volumes) puisque la quantité d'insaponifiable extraite est élevée (91,7 %) alors que celle de la fraction glycéridique est encore faible. Des quantités plus importantes du mélange solvant ont l'inconvénient d'extraire plus de glycérides, donc de fournir un extrait relativement moins riche en insaponifiable. Par contre une faible proportion du mélange solvant, si elle a l'avantage de fournir un extrait riche en insaponifiable par suite de la très faible quantité de glycérides extraits, a l'inconvénient de n'extraire que relativement peu d'insaponifiable.

TABLEAU II

Influence des proportions relatives d'huile et du mélange solvant
[Mélange solvant : benzène/méthanol = 35/65 (v/v)]

Mélange solvant/huile (v/v)	Quantités extraites (en pour-cent de la quantité de départ) totales	insaponifiable	Teneur en insaponifiable dans l'extrait (%)
35/65	2,9	29,3	7,5
50/50	7,7	68,5	6,7
65/35	12,6	91,7	5,4
80/20	22,0	75,5	2,5
90/10	29,5	92,3	2,3

RÉSULTATS GLOBAUX. — L'ensemble des résultats expérimentaux ainsi résumé a montré tout l'intérêt de cette technique simple de concentration de l'insaponifiable des huiles sans altération de celui-ci; celle-ci consiste à extraire à température ambiante l'huile par un mélange benzène-méthanol (25/75, v/v) dans une proportion de 65 parties du mélange solvant pour 35 parties d'huile (en volumes); en général 2, parfois 3, extractions successives sont suffisantes pour obtenir un extrait enrichi à 5,4 % d'insaponifiable (soit 7 fois plus riche que l'huile de départ) et dans lequel on retrouve 92 % de l'insaponifiable initialement présent. A partir d'un tel extrait l'étude de l'insaponifiable est facilitée, notamment celle de ses constituants fragiles (tels les tocophérols) ou modifiés au cours de la saponification (tels les esters de stérols) effectuée habituellement au cours de l'extraction de l'insaponifiable.

(*) Séance du 10 avril 1972.

(1) U. I. C. P. A., *Méthodes d'analyse unifiées par la Section des Matières grasses*, II. D. 5., Butterworths, London, 1965.

(2) C. PAQUOT, *Oléagineux*, 6, 1951, p. 459.

C. N. R. S.,
2, rue Henry-Dunant,
94-Thiais,
Val-de-Marne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Configurations absolues des méthyl-2 tétralol-1* cis *et* trans, *et de la méthyl-2 tétralone-1*. Note (*) de MM. **Alain Schoofs, Jean-Paul Guetté** et **Alain Horeau**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Dans une Note précédente (¹) nous avons montré que le noyau aromatique du diméthyl-2.2 tétralol-1 apparaît « moins encombrant » que les deux méthyles géminés quand on applique la règle de détermination de la configuration absolue par dédoublement partiel de l'anhydride α-phénylbutyrique (²). Au contraire, pour les alkylphénylcarbinols (²ᶜ), pour le tétralol-1 et pour l'indanol-1, c'est le noyau aromatique qui constitue le groupe le « plus encombrant ».

D'autre part, certains résultats récents ont montré la nécessité de préciser cette règle en série indanique, tétralinique (³) et métallocénique [(⁴), (⁵)]. C'est pourquoi nous avons été conduits à déterminer les configurations absolues des méthyl-2 tétralol-1 *cis* et *trans* qui constituent les plus simples modèles de référence.

Le dédoublement de ces alcools s'étant avéré difficile (⁶), nous les avons préparés à partir des acides hydroxy-1 tétrahydro-1.2.3.4 naphtoïque-2 *cis* et *trans* **1** et **10**, obtenus stériquement purs, et facilement dédoublables.

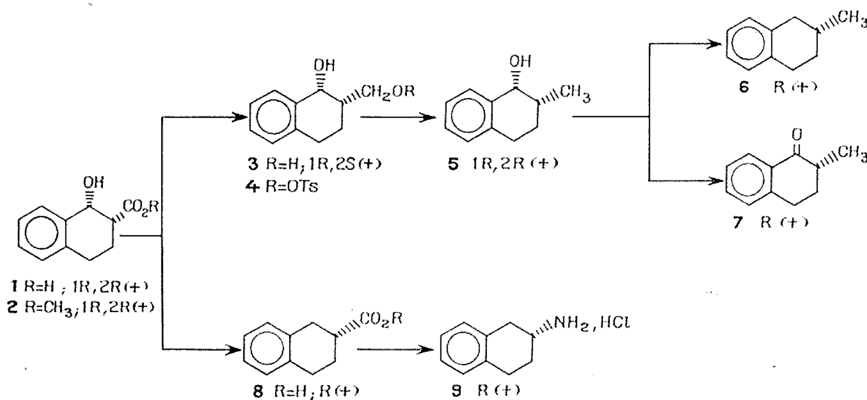
Méthyl-2 tétralol-1 *cis* **5** et méthyl-2 tétralone-1 **7**. — L'acide hydroxy-1 tétrahydro-1.2.3.4 naphtoïque-2 *cis* racémique, préparé selon Bernáth (⁷), F 130-130,5°C, est dédoublé par la S-(+)-amphétamine. L'acide optiquement pur, F 105°C, a un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D^{22}$ — 119°,9 (c = 2, éthanol). Un échantillon d'acide **1** $[\alpha]_D^{22}$ + 49°,7 (c = 2, éthanol; pureté optique : 41,4 ... érifié par le diazométhane donne le β-hydroxy-ester méthylique **2** ... 50°,4 (c = 2, éthanol). La réduction de cet ester **2** par LiAlH ... it à l'hydroxy-1 hydroxyméthyl-2 tétraline *cis* **3** $[\alpha]_D^{22}$ + 40°,1 ... hanol), F 86-88°C; la fonction alcool primaire de ce diol est e... sélectivement par le chlorure de paratoluène-sulfonyle (⁸). L... roxytosylate **4** obtenu est réduit par $LiAlH_4$ (⁹) en méthyl-2 té... *cis* **5** $[\alpha]_D^{22}$ + 33°,4 (c = 2, benzène), $É_{0,04}$ 55-56°C. Si l'on admet ... ns cette série de réactions, il n'y a pas eu de racémisation, le ... r rotatoire du méthyl-2 tétralol-1 *cis* optiquement pur est don... + 80°,5 (benzène).

L'hydrog... de **5** en présence de palladium sur charbon et d'acide perchloriq... l'éthanol fournit la méthyl-2 tétraline **6** $[\alpha]_D^{22}$ + 45°,1 (c = 0,98 ... ane), $É_{18}$ 98-99°C de configuration R connue (⁶). L'énantiomère ... ement pur a donc une rotation spécifique $[\alpha]_D^{22}$ + 108°,9, dioxann... (⁶) : $[\alpha]_D^{26}$ + 98°,3) (c = 2,73, dioxanne). Puisque l'on sait (⁶),

que la (+)-méthyl-2 tétraline **6** possède la configuration R, le (+)-méthyl-2 tétralol-1 *cis* **5** est donc de configuration 1 R, 2 R ainsi que l'acide (+)-hydroxy-1 tétrahydro-1.2.3.4 naphtoïque-2 *cis* **1**.

L'oxydation chromique du méthyl-2 tétralol-1 *cis* **5** ($[\alpha]_D^{22}$ + 33°,4) selon la méthode de Brown et Garg ([10]) donne la méthyl-2 tétralone-1 **7** $[\alpha]_D^{22}$ + 21°,8 (c = 1,17, dioxanne). La configuration absolue de cette cétone est donc R (+)-dioxanne contrairement à ce qui a été récemment proposé ([6]). Le pouvoir rotatoire de la cétone dextrogyre optiquement pure peut être évalué à $[\alpha]_D^{22}$ + 52°,6.

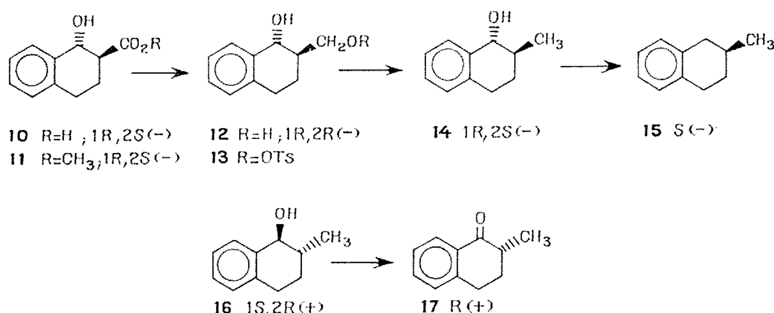
L'hydrogénolyse d'un échantillon d'ester méthylique **2** de l'acide *cis* **1** $[\alpha]_D^{22}$ + 49°,7 (pureté optique : 41,4 %) conduit (après saponification) à l'acide tétrahydro-1.2.3.4 naphtoïque-2 **8** $[\alpha]_D^{22}$ + 28°,4 (c = 1,4, $CHCl_3$) dont le pouvoir rotatoire maximal calculé dans les mêmes conditions est $[\alpha]_D^{22}$ + 68°,6. La réaction de Curtius ([11]) sur le chlorure d'acide obtenu à partir d'un échantillon de l'acide **8** $[\alpha]_D^{22}$ + 26°,2 (c = 1,4, $CHCl_3$) conduit au chlorhydrate de tétrahydro-1.2.3.4 naphtylamine-2 **9** $[\alpha]_D^{22}$ + 27°,6 (c = 1, H_2O) de configuration R connue [([12]), ([13])]. Le pouvoir rotatoire d'un énantiomère pur de cette amine a été décrit [([12]), ([14])] $[\alpha]_D^{20}$ + 71°,9 (c = 1, H_2O). Nous en déduisons la valeur du pouvoir rotatoire de l'acide **8** $[\alpha]_D^{22}$ + 68°,4 (c = 1,4, $CHCl_3$) identique à celle calculée plus haut mais nettement plus élevée que celle décrite par Pickard et Yates ([15]) $[\alpha]_D$ − 51°,8 (c = 1,4, $CHCl_3$). Cette corrélation démontre la configuration R (+) de l'acide **8** postulée par Silver et Sone ([16]) et confirme nos résultats précédents concernant la configuration 1 R, 2 R du (+)-méthyl-2 tétralol-1 *cis* **5** et R (+) de la méthyl-2 tétralone-1 **7**, ainsi d'ailleurs que la configuration R (+) de la méthyl-2 tétraline **6** ([6]).



Méthyl-2 tétralol-1 *trans* **14**. — L'acide hydroxy-1 tétrahydro-1.2.3.4 naphtoïque-2 *trans*, F 157-158°C est obtenu par réduction de la carbéthoxy-2 tétralone-1 par $NaBH_4$ ([7]). Un échantillon d'acide **10** $[\alpha]_D^{22}$ −37°,07 (c = 1,5 $CHCl_3$), F 126°C [pureté optique : 71,3 %; dédoublé par l'éphé-

drine (+)] conduit par une série de réactions identiques à celles utilisées pour les composés *cis*, au méthyl-2 tétralol-1 *trans* **14** $[\alpha]_D^{22}$ — 65°,3 (c = 1,75, benzène) puis à la S (—)-méthyl-2 tétraline **15** $[\alpha]_D^{22}$ — 77°,7 (c = 2,1, dioxanne). La configuration 1 R, 2 S doit donc être attribuée au méthyl-2 tétralol-1 *trans* lévogyre [Barry, Kagan et Snatzke ([6]) proposent 1 S, 2 R pour le même énantiomère]. La méthyl-2 tétraline **15** optiquement pure a une rotation spécifique $[\alpha]_D^{22}$ — 109° (dioxanne), et le méthyl-2 tétralol-1 *trans* $[\alpha]_D^{22}$ — 91°,6 (benzène). Le pouvoir rotatoire de l'énantiomère lévogyre de la méthyl-2 tétraline **15** est donc en accord avec celui trouvé pour l'énantiomère dextrogyre de la méthyl-2 tétraline **6**.

L'oxydation chromique d'un échantillon de méthyl-2 tétralol-1 *trans* **16** $[\alpha]_D^{22}$ + 89°,1 (c = 1, benzène, pureté optique : 97,2 %) donne la méthyl-2 tétralone-1 **17** $[\alpha]_D^{22}$ + 48°,75 (c = 1, dioxanne). Ce résultat confirme donc bien la configuration absolue R (+) de cette cétone ([17]) ainsi que la valeur du pouvoir rotatoire d'un de ses énantiomères purs $[\alpha]_D^{22}$ + 50°,2.



Dans un prochain Mémoire nous détaillerons les résultats obtenus lors du dédoublement partiel de l'anhydride α-phénylbutyrique par les composés nouveaux décrits dans cette Note. Dès maintenant nous indiquons que « l'encombrement » défini selon la règle proposée ([2]) est situé du côté du méthyle pour les méthyl-2 tétralol-1 *cis* et *trans*. Seront également étudiées les relations entre les configurations absolues des centres asymétriques et les signes de l'effet Cotton associé au chromophore aromatique asymétriquement perturbé pour les composés préparés.

(*) Séance du 20 mars 1972.

([1]) P. Briaucourt, J. P. Guetté et A. Horeau, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1203.

([2]) (*a*) A. Horeau, *Tetrahedron Lett.*, 1961, p. 506 et 1962, p. 965; (*b*) A. Horeau et H. B. Kagan, *Tetrahedron*, 20, 1964, p. 2431; (*c*) R. Weidmann et A. Horeau, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 117.

([3]) M. J. Luche, A. Marquet et G. Snatzke, *Tetrahedron*, 28, 1972, p. 1677.

([4]) B. Gautheron et J. C. Leblanc, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 3629.

([5]) B. Gautheron et R. Broussier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 3636.

([6]) J. Barry, H. B. Kagan et G. Snatzke, *Tetrahedron*, 27, 1971, p. 4737.

(7) G. Bernáth, P. Sohár, K. L. Láng, L. Tornyai et O. K. Kovács, *Acta Chim. Acad. Sc. Hung.*, 64, 1970, p. 81.

(8) M. F. Clarke et L. N. Owen, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 2108.

(9) D. S. Noyce et D. B. Denney, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 5912.

(10) H. C. Brown et C. P. Garg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 2952.

(11) J. Kenyon et D. P. Young, *J. Chem. Soc.*, 1941, p. 263; réaction se faisant avec rétention de configuration et sans racémisation.

(12) F. Zymalkovski et E. Dornhege, *Tetrahedron Lett.*, 55, 1968, p. 5473; *Liebigs Ann. Chem.*, 728, 1969, p. 144.

(13) V. Ghislandi et D. Vercesi, *Farmaco Ed. Sc.*, 26, 1971, p. 474.

(14) W. J. Pope et A. W. Harvey, *J. Chem. Soc.*, 79, 1901, p. 74.

(15) R. H. Pickard et J. Yates, *J. Chem. Soc.*, 81, 1906, p. 1101.

(16) M. S. Silver et T. Sone, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 457.

(17) La filiation décrite par Barry, Kagan et Snatzke (6) pour la méthyl-2 tétralone-1, conduit à l'attribution de la configuration R (—); mais les faibles valeurs des pouvoirs rotatoires des produits utilisés par ces auteurs permet de supposer que ces pouvoirs rotatoires ne sont pas significatifs.

Les caractéristiques spectrales et les analyses centésimales sont en accord avec les structures décrites.

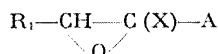
Les configurations absolues notées sous les formules correspondent aux signes des pouvoirs rotatoires mesurés dans les conditions précisées dans le texte pour les échantillons correspondants.

Laboratoire
de Chimie Organique des Hormones,
Collège de France,
11, *rue Marcelin Berthelot,*
75-*Paris* 5e.

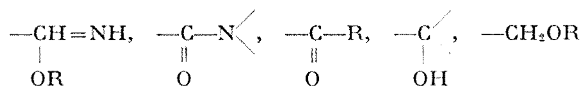
CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation d'époxyaldéhydes et hémiacétals α-chlorés par réduction sélective des esters glycidiques α-chlorés.* Note (*) de MM. **Philippe Coutrot**, **Jean Villieras** et **Jean-Claude Combret**, présentée par M. Henri Normant.

La réduction des esters glycidiques α-chlorés par $LiAlH_4$ dans l'éther, à — 70°C, conduit sélectivement aux époxyhémiacétals α-chlorés correspondants, lesquels, par chauffage en présence d'acide, libèrent les époxyaldéhydes α-chlorés.

Les composés époxydiques α-halogénés α-fonctionnels



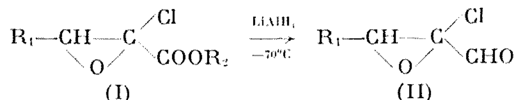
où X = Br, Cl et où A représente la fonction —COOR,



ont été synthétisés dans notre laboratoire ([1]).

Les produits où A est la fonction aldéhyde n'avaient pu être obtenus par la réaction de Darzens utilisée dans certains cas précédents. Mais la préparation des époxycétones α-chlorées ([2]), que nous avions réalisée par l'action sélective à basse température des réactifs de Grignard sur les esters correspondants, nous permettait d'envisager une préparation des époxyaldéhydes α-chlorés par réduction, à l'hydrure de lithium-aluminium, de ces mêmes esters.

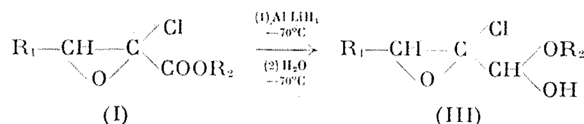
Nous avons ainsi réussi à obtenir les époxyaldéhydes α-chlorés par réduction avec $LiAlH_4$, dans l'éther à basse température, des esters glycidiques α-chlorés correspondants :



Comme dans le cas des réactifs de Grignard, l'attaque à basse température de (I) (où il existe plusieurs possibilités réactionnelles) se fait uniquement sur la fonction ester et le reste de la molécule est inchangé.

Ce résultat est à rapprocher de la réduction par $LiAlH_4$ des carbométhoxy-2 aziridines en formyl-2 aziridines où le cycle azoté est également conservé ([3]).

Cependant, les époxyaldéhydes α-chlorés ne sont pas obtenus directement dans la réaction de réduction par $LiAlH_4$ de (I) et les produits isolés après hydrolyse sont en fait des *époxyhémiacétals α-chlorés* (III) :



— Les époxyhémiacétals α-chlorés conduisent aux époxyaldéhydes α-chlorés par distillation en présence d'une trace d'acide fort (HCl ou acide paratoluène sulfonique) :



Cependant, l'obtention de l'aldéhyde est délicate, l'alcool formé ayant tendance à se combiner avec celui-ci pour redonner l'hémiacétal.

(Dans chaque case : Rdt en aldéhyde / Rdt en hémiacétal)

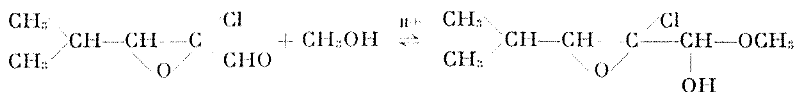
R_2 \ R_1	$-CH_3$	$-CH_2-CH_3$	$-CH(CH_3)_2$	$-C(CH_3)_3$
$-CH_3$	(hachuré)	(hachuré)	72 % / 100 % *	
$-CH(CH_3)_2$	— / 85 % *	— / 97 % *	56 % / 96 % *	70 % / 100 % *
$-C(CH_3)_3$	— / 99 % *	— / 97 % *	67 % / 85 % *	(hachuré)

(*) Rendements évalués sur les produits bruts de manipulation après élimination des solvants.

Les résultats présentés dans le tableau montrent que l'isolement des aldéhydes est possible quand le groupe R_1 est ramifié et pratiquement impossible quand $R_1 = CH_3$ ou C_2H_5. La stabilité des époxyaldéhydes α-chlorés paraît donc fonction de la nature de ce groupement.

Par contre, la formation des hémiacétals est souvent quantitative, et l'influence de R_1 comme de R_2 paraît faible sur le rendement.

— L'époxyhémiacétal α-chloré peut être obtenu à température ambiante par addition de la quantité stœchiométrique d'alcool à l'aldéhyde correspondant :



Cette réaction nous a permis d'identifier avec certitude les époxyhémiacétals α-chlorés que nous avions caractérisés sur les produits bruts après élimination du solvant.

Les époxyaldéhydes α-chlorés présentent en RMN deux signaux caractéristiques : le signal du proton aldéhydique à $\delta = 9{,}1.10^{-6}$ et celui du proton porté par le carbone en β de la fonction aldéhyde vers $\delta = 3.10^{-6}$. Ce dernier, dont la position varie peu dans toutes les séries que nous avons étudiées, permet l'identification du pont époxydique.

En infrarouge, la bande d'absorption du carbonyle aldéhydique est située vers 1740 cm^{-1}.

Les spectres de RMN des époxyhémiacétals α-chlorés ne possèdent plus le signal aldéhydique à $\delta = 9{,}1.10^{-6}$ mais présentent les signaux caractéristiques des groupes OR et OH. De plus, les signaux du proton situé sur le carbone hémiacétalique ($\delta = 4{,}6.10^{-6}$) et du proton du carbone en β de la fonction aldéhyde ($\delta = 2{,}8.10^{-6}$) sont dédoublés par suite de l'existence de diastéréoisomères.

L'infrarouge confirme ces données : la bande à 1740 cm^{-1} disparaît tandis qu'apparaît dans la région de 3 400 cm^{-1} la bande d'absorption de l'hydroxyle.

Les époxyhémiacétals α-chlorés sont des produits incolores, stables à température ambiante qui se conservent facilement à froid. Les époxyaldéhydes α-chlorés, de couleur jaune, sont nettement moins stables mais peuvent néanmoins être conservés plusieurs jours à — 30°C.

(*) Séance du 20 mars 1972.

(1) (a) B. Castro, J. Villieras et N. Ferracutti, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1502; (b) Ph. Coutrot, J. C. Combret et J. Villieras, *Ibid.*, 270, série C, 1970, p. 1674; (c) Ph. Coutrot, *Mémoire de Thèse* (à paraître).

(2) Ph. Coutrot, J. C. Combret et J. Villieras, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 1553.

(3) L. Wartski, C. Wakselman et A. Sierra Escudero, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 4193.

Laboratoire de Synthèse organique,
Équipe de Recherche
associée au C. N. R. S.,
Université Paris VI,
Tour 44-45,
11, *quai Saint-Bernard*
75-*Paris*, 5e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de quinones polycycliques par carbanions.* Note (*) de MM. Yves Lepage et Alain Vérine, présentée par M. Léon Velluz.

Des quinones aux structures diverses ont été obtenues par condensation de dialdéhydes aromatiques avec des γ-dicétones cycliques ainsi qu'avec la naphtohydroquinone. L'hexacènequinone-6.15 est isolée pour la première fois.

Les propriétés des γ-dicétones polycycliques du type **5** et **7** ont été peu étudiées [(1), (2)]. Nous avons pensé que ces composés pouvaient être des agents de synthèse intéressants. En particulier, elles pouvaient donner lieu à des réactions de double crotonisation avec les *o*-dialdéhydes aromatiques. Une réaction de ce type a été décrite par W. Ried et F. Anthöfer (3) qui ont condensé le dialdéhyde phtalique **1** et la cyclohexane dione **2** pour accéder à la pentacènequinone-6.13 **3**.

Nous avons pu ainsi faire réagir en milieu fortement alcalin un certain nombre de γ-dicétones polycliques avec divers *o*-dialdéhydes aromatiques et obtenir dans tous les cas des quinones.

Ainsi la condensation de l'aldéhyde phtalique **1** avec la diphényl-1.3 dihydro-5.6 isobenzofuranne dione-4.7 **10** (4) nous a conduits à la quinone **12**. Aiguilles jaunes pâles. F_{inst} 278°C (C_6H_6) [Analyse (9), $C_{28}H_{16}O_3$, calculé %, C 83,98; H 4,03; trouvé %, C 83,85; H 4,04].

L'*o*-dialdéhyde naphtalénique **4** réagit facilement avec la dihydro-2.3 anthracène dione-1.4 **5** (2) pour donner l'hexacène quinone-6.15 **6** ainsi préparée pour la première fois à l'état pur (5). Cristaux jaunes; F_{inst} 398°C (sublime) (Analyse : $C_{26}H_{14}O_2$, calculé %, C 87,13; H 3,94; trouvé % C 87,16; H 4,18).

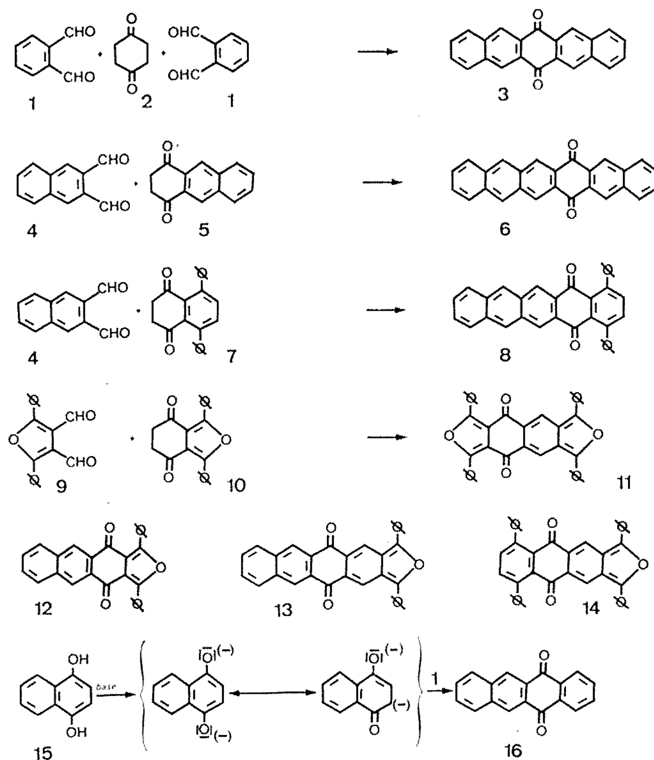
Le même dialdéhyde **4** réagit avec la diphényl-1.4 dihydro-6.7 naphtalène, dione-5.8 **7** (6) avec formation de diphényl-1.4 pentacène quinone-5.14 **8**. Aiguilles jaunes orangées. F_{inst} 360°C (sublime) (Analyse : $C_{34}H_{20}O_2$; calculé %, C 88,67; H 4,38; trouvé %, C 88,76; H 4,50).

Le diphényl-2.5 dicarboxaldéhyde-3.4 furanne **9** (7) se crotonise avec la dicétone anthracénique **5** en la quinone **13**. Aiguilles rouges. F_{inst} 404°C (pyridine) (Analyse : $C_{32}H_{18}O_3$, calculé %, C 85,31; H 4,03; trouvé %, C 85,75; H 4,21).

Il se condense avec la dicétone naphtalénique **7** pour donner la quinone **14**. Aiguilles rouges. F_{inst} 367°C (pyridine) (Analyse : $C_{40}H_{24}O_3$, calculé %, C 86,94; H 4,38; trouvé %, C 86,69; H 4,40).

Il réagit de même avec la dicétone furannique **10** pour donner la quinone **11**. Aiguilles rouges orangées. F_{inst} 398°C (pyridine) (Analyse : $C_{38}H_{22}O_4$, calculé %, C 86,67; H 4,21; trouvé %, C 86,36; H 4,25).

L'inconvénient de cette méthode réside dans le nombre relativement peu élevé de telles dicétones connues. Ces résultats nous ont incités à



remplacer la dicétone par le diphénol isomère puisqu'en milieu fortement alcalin le carbanion responsable de la crotonisation est le même pour les deux composés (dicétone et diphénol isomères).

Effectivement, la naphto-hydroquinone **15** réagit bien avec l'aldéhyde phtalique **1** en milieu alcalin et permet de faire une nouvelle synthèse de la naphtacène quinone-5.12 **16**. Aiguilles jaunes; F_{inst} 293-294°C; F_{litt} 294°C ([8]).

Ainsi les *o*-dialdéhydes aromatiques paraissent se condenser facilement avec les γ-dicétones polycycliques et leurs isomères diphénoliques et permettent ainsi d'atteindre aisément des quinones aux structures les plus diverses.

(*) Séance du 27 mars 1972.
(1) D. B. BRUCE et R. H. THOMSON, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 2759.
(2) G. BICHET, *Annales* 7, 1952, p. 242.
(3) W. RIED et F. ANTHÖFER, *Angew. Chem.*, 65, 1953, p. 601.
(4) A. VERINE et Y. LEPAGE (à paraître).
(5) E. CLAR, *Chem. Ber.*, 75, 1942, p. 1283.
(6) Y. LEPAGE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2019.
(7) A. VÉRINE et Y. LEPAGE (à paraître).
(8) S. GABRIEL et E. LEUPOLD, *Chem. Ber.*, 31, 1898, p. 1280.
(9) Les analyses ont été réalisées par M. Dorme (Université de Paris-VI).

U. E. R.
des Sciences exactes et naturelles,
Laboratoire de Chimie organique A,
123, *rue Albert-Thomas,*
87-*Limoges, Haute-Vienne.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Oxydation anodique d'acides insaturés.* Note (*)
de M. **André Laurent**, Mme **Éliane Laurent** et M. **Marc Thomalla**, transmise par M. Max Mousseron.

L'oxydation anodique des acides cyclohexène-3 carboxyliques et norbornène-5 carboxyliques-2 a été effectuée dans l'acétonitrile. La nature des divers intermédiaires est discutée.

L'oxydation anodique d'acides aliphatiques, effectuée en solution dans l'acétonitrile, nous a permis de mettre en évidence des transpositions de carbocations et la formation de divers amides ([1]). Ces résultats résumés dans le schéma I mettent en évidence l'origine radicalaire ou ionique des principaux produits isolés.

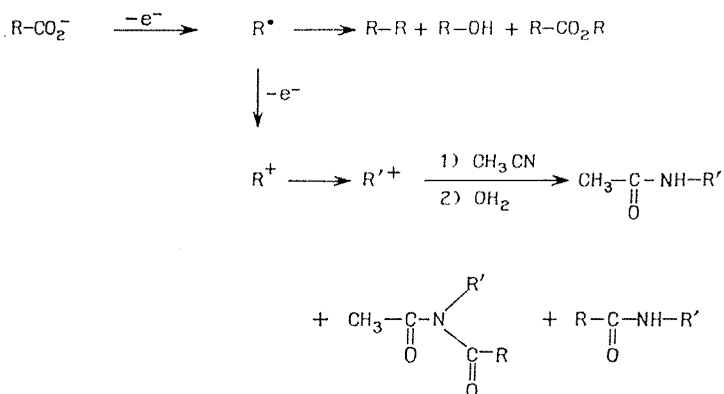


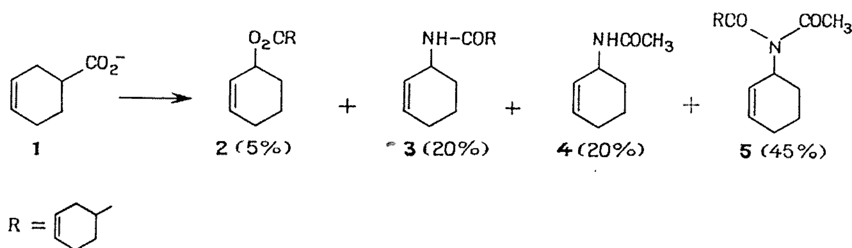
Schéma I

En ce qui concerne l'oxydation anodique d'acides éthyléniques, la littérature comporte peu de résultats. Cette étude nous a paru intéressante car, selon la géométrie de la molécule, il peut y avoir des réactions de cyclisation. Ces cyclisations peuvent se produire, soit au niveau du radical ([2]), soit du carbocation ([3]).

En ce qui concerne les composés provenant d'un carbocation, les interprétations sont controversées; les quelques résultats de la littérature ne sont pas tous en accord avec la formation d'un ion non classique analogue à celui décelé dans les réactions de solvolyse [([3]), ([4])].

Ces divergences sur les origines radicalaires ou ioniques des cyclisations ainsi que sur la nature de l'ion nous ont conduits à entreprendre une étude systématique de l'électrolyse d'acides éthyléniques. L'objet de cette Note est de rapporter les résultats préliminaires obtenus avec deux acides γ, δ-éthyléniques.

A. Oxydation anodique de l'acide cyclohexène-3 carboxylique. — Les principaux produits de la réaction sont l'ester **2** et les amides **3**, **4** et **5** (solvant acétonitrile, anode en platine).



Tous les produits identifiés correspondent à une substitution allylique. Il nous paraît vraisemblable d'admettre que le réarrangement du système cyclohexényl-3 en cyclohexényl-2 résulte d'une transposition par carbocation et non par radicaux. En effet, dans toutes les oxydations anodiques d'acides aliphatiques effectuées sur anode de platine, l'ester formé n'est pas transposé ([1]) et résulte d'une réaction radicalaire à l'électrode. Nous avons même observé cette absence de transposition avec l'acide diméthyl-3.3 butyrique (schéma I, R = néopentyle et R' = *t*.amyle).

Nous pensons que l'obtention de l'ester **2** résulte de la stabilité du carbocation allylique correspondant. Au voisinage de l'électrode, la concentration en anion carboxylate est nulle, seul est présent le radical $RCO_2^{\bullet}$: les carbocations aliphatiques, peu stables et dont la durée de vie est relativement courte, ne peuvent réagir que sur le nitrile, seul nucléophile dont la concentration soit importante au voisinage de l'électrode. Le carbocation cyclohexényl-2 étant stabilisé par résonance a une durée de vie telle qu'il lui est possible de s'éloigner de l'électrode et de réagir sur un anion carboxylate. D'autres résultats obtenus dans le laboratoire semblent confirmer cette hypothèse.

B. Oxydation anodique d'acides norbornène-5 carboxyliques-2.**6**. — Corey ([3]) avait déjà étudié l'électrolyse de cet acide en solution dans le méthanol. Le seul produit identifié par cet auteur est le méthoxy-3 nortricyclène.

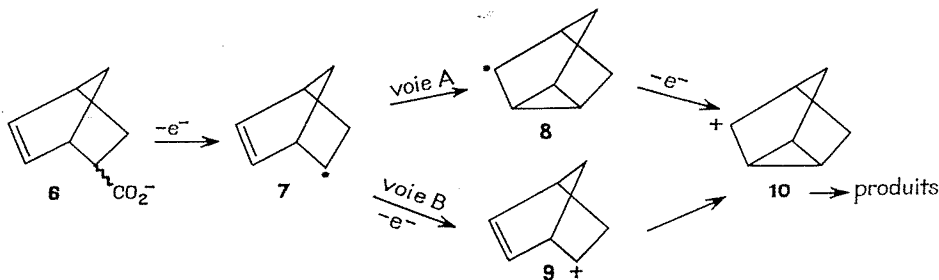
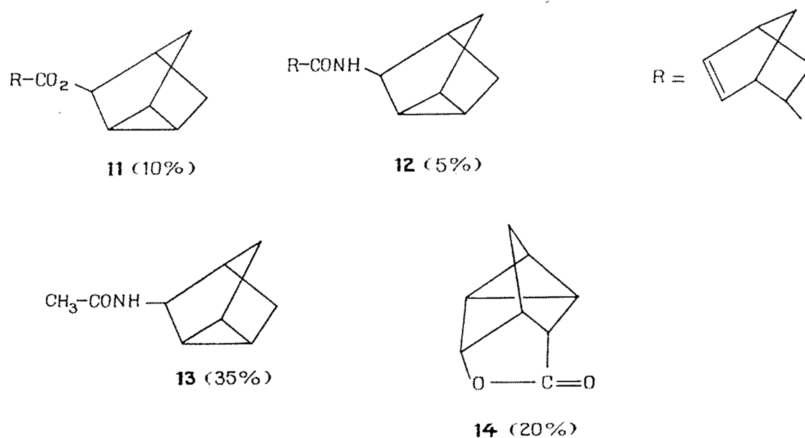


Schéma II

L'obtention de composés nortricycliques peut résulter, soit d'une cyclisation radicalaire (schéma II, voie A), soit d'une cyclisation ionique (voie B), selon que l'arrachement du deuxième électron a lieu avant ou après la cyclisation. En effet, la littérature comporte de nombreux exemples de réactions mettant en évidence la formation du radical nortricyclène **8** à partir du radical norbornényle **7**. De même, l'obtention du cation nortricyclique **10** par réaction hétérolytique est très connue.

Par oxydation anodique de **6**, nous avons pu identifier de façon non ambiguë, les quatre produits principaux suivants :



L'ester **11** et les amides **12** et **13** proviennent vraisemblablement de l'ion non classique nortricyclène **10**. Par contre, la lactone **14** peut provenir, soit d'une cyclisation radicalaire à partir du radical carboxylate de l'acide endo (schéma III, voie A), soit d'une cyclisation ionique (voie B). En effet, certains auteurs ont postulé la possibilité de formation de l'ion $R-CO_2^+$. Nous n'avons pas actuellement d'éléments pour trancher entre ces deux hypothèses.

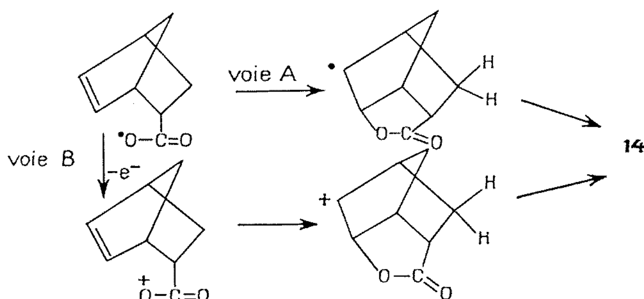


Schéma III

Signalons enfin, que nous avons pu isoler un carbure (∼ 1 % des produits) dont la masse moléculaire est le double de celle des radicaux **7** ou **8** et dont les caractéristiques spectrales montrent l'absence de double

liaison éthylénique. Il ne correspond pas à la dimérisation de **8**. Son identification n'a pu être encore réalisée et nous pensons qu'elle nous apportera des renseignements sur l'hypothèse de la formation de **8**.

(*) Séance du 27 mars 1972.

(1) J. M. Kornprobst, A. Laurent et E. Laurent-Dieuzeide, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3647 et 1970, p. 1490.

(2) R. F. Garwood, C. S. Scott et B. C. L. Weedon, *Chem. Commun*, 1964, p. 14.

(3) E. J. Corey, N. L. Blaud, R. I. Lalonde, J. Casanova et E. T. Kaiser, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 2645.

(4) P. G. Gassman et F. V. Zalar, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 2252.

Département de Chimie organique,
Université de Lyon I,
Laboratoire de Chimie organique III,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne, Rhône.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Analyse conformationnelle des chaînes aliphatiques de lécithines synthétiques en couches bimoléculaires.* Note (*) de MM. **Pierre Bothorel, Claude Lussan, Bernard Lemaire** et **Jacques Belle**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Le modèle des isomères de rotation permet d'interpréter la variation de l'entropie de fusion des chaînes saturées de lécithines synthétiques, dispersées en couches bimoléculaires. L'utilisation d'un modèle plus élaboré, tenant compte des interactions intercaténaires est en cours.

Philips, Williams et Chapman ([1]) ont déterminé expérimentalement l'entropie de « fusion » Δs des chaînes aliphatiques saturées de lécithines synthétiques, réparties en couches bimoléculaires. Cette entropie est proportionnelle au nombre d'atomes de carbone des chaînes et est attribuée aux modifications de leurs conformations lors de la transition d'un état quasi cristallin (I) à un état fluide (II). Notre but est de rendre compte quantitativement de cette entropie Δs à l'aide d'un modèle moléculaire conformationnel.

Nous utilisons le modèle des isomères de rotation qui a permis d'interpréter correctement diverses propriétés des chaînes aliphatiques, en particulier leur anisotropie optique moléculaire γ^2, grandeur très sensible à leur conformation [([2]), ([3])]. Le lecteur trouvera dans la référence ([3]) une description détaillée de ce modèle. Le seul paramètre important est la différence d'énergie Δu_0^0 entre la conformation *trans* (t) et les conformations gauches (g et g'), d'égale énergie, que peut prendre chaque liaison carbone-carbone. La conformation la plus étendue (t) est la plus stable ($\Delta u_0^0 > 0$). Les propriétés moléculaires qui dépendent de la conformation des chaînes sont fonction de la probabilité d'existence de chaque conformation. Cette probabilité dépend à son tour des poids statistiques w des conformations locales des liaisons. Quand on tient compte des interactions entre liaisons carbonées séparées par une ou deux autres liaisons, neuf poids statistiques u sont introduits et peuvent être représentés par une matrice

$$\mathcal{U} = \begin{vmatrix} w_{tt} & w_{tg} & w_{tg'} \\ w_{gt} & w_{gg} & w_{gg'} \\ w_{g't} & w_{g'g} & w_{g'g'} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & \sigma & \sigma \\ 1 & \sigma & 0 \\ 1 & 0 & \sigma \end{vmatrix} \qquad \text{avec} \quad \sigma = e^{-\frac{\Delta u_0^0}{RT}}.$$

Il est alors possible de calculer la fonction de partition de configuration (ou de conformation) Z de la chaîne

$$Z = [1, 0, 0] \quad \mathcal{U}^{n-3} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix};$$

n est le nombre d'atomes de carbone de la chaîne.

La matrice $\mathcal{U}$ peut être diagonalisée, ses trois valeurs propres λ_1, λ_2 et λ_3 s'expriment en fonction de σ :

$$\lambda_1 = \frac{1}{2}[1 + \sigma + \sqrt{(1 + \sigma)^2 + 4\sigma}];$$

$$\lambda_2 = \frac{1}{2}[1 + \sigma - \sqrt{(1 + \sigma)^2 + 4\sigma}]; \qquad \lambda_3 = \sigma.$$

Z prend une forme simple, quelle que soit la longueur de la chaîne :

$$Z = A\lambda_1^{n-3} + B\lambda_2^{n-3} = \lambda_1^{n-3} C_{n-3},$$

avec

$$A = -\frac{\lambda_2 - 1 - 2\sigma}{\lambda_1 - \lambda_2}; \qquad B = \frac{\lambda_1 - 1 - 2\sigma}{\lambda_1 - \lambda_2}; \qquad C_{n-3} = A + B\left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right)^{n-3}.$$

L'entropie de conformation de la chaîne peut être calculée à partir de Z :

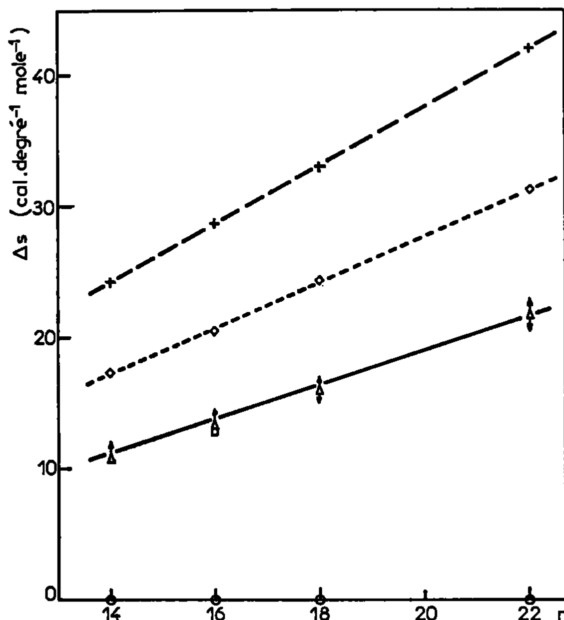
$$s = (n-3)\left[R \log_e \lambda_1 + \frac{\sigma \Delta u_0^0}{2T\lambda_1}\left(1 + \frac{3 + \sigma}{\sqrt{(1 + \sigma)^2 + 4\sigma}}\right)\right] + \left[R \log_e C_{n-3} + RT\frac{\partial \log_e C_{n-3}}{\partial T}\right].$$

En calculant numériquement les valeurs de s, on constate que A reste constant et voisin de 1 dans tous les cas et que λ_2 est petit devant λ_1. En conséquence, le deuxième crochet dans l'expression de s est généralement négligeable devant le premier.

Il est ainsi possible de calculer l'entropie conformationnelle d'une chaîne aliphatique, en tenant compte de la rotation empêchée des liaisons carbone-carbone et des interactions intramoléculaires. La chaîne est supposée libre, sans interaction avec d'autres chaînes. Nous pouvons ainsi calculer la différence d'entropie $\Delta s = s_{II} - s_I$ de la chaîne dans deux états conformationnels différents, I et II. Quand les lécithines synthétiques sont en solution aqueuse diluée, et avant fusion, leurs chaînes saturées présentent un spectre de diffraction des rayons X de forme cristalline α. Dans cet état, les chaînes ont la même conformation, entièrement *trans* ($Z_I = 1$; $s_I = 0$). Nous pouvons calculer l'entropie de chaque chaîne dans l'état II, à partir de l'entropie de fusion expérimentale [1], puisque $\Delta s_{exp} = s_{II} - s_I = s_{II}$.

Or, s_{II} ne dépend dans ce modèle que du paramètre Δu_0^0 et de la température de fusion donnée expérimentalement [1]. Nous voyons sur la figure qu'il est possible de rendre compte de la variation expérimentale de Δs

en fonction de n, en prenant $\Delta u_0^0 = 1400$ cal.mole^{-1}. Cette valeur est bien définie car Δs varie beaucoup en fonction de Δu_0^0 ($\Delta u_0^0 = 0$ correspond à l'équiprobabilité des conformations *trans* et gauches; $\Delta u_0^0 = +\infty$, au blocage des chaînes sous la forme entièrement étendue). Nous avons admis que les deux premières liaisons carbonées de la chaîne étaient bloquées sous la forme étendue. En effet, l'encombrement stérique de la tête polaire



Entropie molaire Δs de fusion des chaînes : (1) ↕ : valeurs expérimentales (I : domaine d'erreur), les couches bimoléculaires de lécithine sont totalement hydratées (1); (2) + = $\Delta u_0^0 = 0$; (3) ◇ : $\Delta u_0^0 = 600$ cal. mole^{-1}; (4) △ : $\Delta u_0^0 = 1400$ cal.mole^{-1}; (5) ○ : $\Delta u_0^0 = +\infty$; (6) □ valeur expérimentale obtenue dans notre laboratoire par E. Monniot.

lipidique et la proximité de l'eau rendent très improbables les conformations gauches de ces deux premières liaisons. Récemment Seelig ([4]) a interprété le paramagnétisme de marqueurs de spin dans des couches bimoléculaires de décanoate de sodium et d'alcool décanoïque normal à l'aide de ce modèle des isomères de rotation. La valeur Δu_0^0 qu'il a obtenue dans ce milieu est égale à 1450 cal.mole^{-1}. Ces deux valeurs sont très supérieures à celle d'une chaîne libre de prendre son équilibre conformationnel; en effet, dans l'état gazeux ou en solution dans un solvant isotrope comme le tétrachlorure de carbone, l'expérience conduit à $\Delta u_0^0 = 600$-700 cal.mole^{-1} [([5]), ([6])]. Or cette valeur donnerait une entropie de fusion trop forte de 50 % (voir *fig.*). Cette exaltation de Δu_0^0 ne peut provenir que des interactions entre chaînes, favorisant les séquences

étendues. On doit s'étonner qu'un modèle qui ne contient pas parmi ses hypothèses l'interaction entre chaînes, permette d'interpréter quantitativement la variation expérimentale de Δs. On peut expliquer ce paradoxe apparent en admettant que l'interaction entre chaînes se fasse principalement au niveau de séquences courtes, comportant au plus quatre liaisons. S'il en est ainsi, l'interaction intercaténaire doit provoquer essentiellement une plus ou moins grande stabilisation des séquences courtes sous leur forme étendue, et donc une augmentation de Δu_0^0. Nous avons déjà montré que l'interaction entre chaînes d'alcanes et molécules de solvants cyclaniques produit également une simple augmentation de Δu_0^0 [6].

Il est évidemment plus logique d'introduire ces interactions intercaténaires dans le modèle et d'évaluer leur importance dans la phase fluide (état II). Les calculs nécessités par ce modèle plus élaboré sont évidemment plus délicats et beaucoup plus longs, mais cependant possibles. Cette étude est en cours, et les résultats en seront prochainement publiés.

En conclusion, nous avons pu rendre compte quantitativement de la variation d'entropie de fusion de ces lécithines artificielles à l'aide du modèle des isomères de rotation. La probabilité d'existence des séquences *trans* est plus grande dans la phase fluide que dans le gaz, ou les alcanes liquides. L'interaction entre chaînes est donc importante dans les couches bimoléculaires et on imagine aisément que des perturbations apportées à ces interactions puissent modifier profondément les propriétés des couches. On sait qu'il existe dans les membranes biologiques des chaînes insaturées et des quantités variables de cholestérol qui perturbent effectivement ces interactions et modifient profondément la structure et la perméabilité de ces membranes. En étudiant ces interactions au niveau de chaque liaison carbonée, on peut espérer comprendre comment évoluent les propriétés biologiques de ces membranes en fonction de leurs constituants.

(*) Séance du 13 mars 1972.

(1) M. C. Phillips, R. M. Williams et D. Chapman, *Chem. Phys. Lipids*, 3, 1969, p. 234.
(2) C. Clément et P. Bothorel, *J. Chim. Phys.*, 1964, p. 1262.
(3) G. Fourche et P. Bothorel, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 54.
(4) J. Seelig, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 5017.
(5) P. Bothorel, *J. Colloïd. Sci.*, 27, 1968, p. 529.
(6) B. Lemaire, G. Fourche et P. Bothorel, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1481.

Centre de Recherches Paul Pascal,
Domaine Universitaire,
33-Talence, Gironde.

ÉLECTROCHIMIE. — *Chronopotentiométrie à l'interface membrane liquide-solution aqueuse.* Note (*) de MM. **Claude Gavach** et **François Henry**, présentée par M. Georges Champetier.

Une solution de tétraphénylborate de tétrabutylammonium dans la nitrobenzène peut former la membrane liquide d'une électrode spécifique de l'ion tétrabutylammonium. On étudie ici la surtension de concentration à courant constant à l'interface formée par une telle membrane liquide en contact avec une solution aqueuse contenant du bromure de tétrabutylammonium en présence d'un excès de bromure de sodium. On retrouve des résultats analogues à ceux de l'étude chronopotentiométrique de la surtension de diffusion à l'interface métal-solution en présence d'un électrolyte indifférent.

L'étude des piles à phases liquides et des potentiels de membrane liquide a permis de montrer qu'à courant nul certaines interfaces membrane liquide-solution aqueuse ont des propriétés électrochimiques semblables à celles de l'interface métal-solution. Ainsi, lorsqu'une solution aqueuse et une membrane liquide possèdent à l'équilibre de partage un seul ion commun, on relie aisément la d. d. p. de Galvani entre les deux milieux aux concentrations initiales de cet ion dans chacune des phases. Dans ce cas la d. d. p. de Galvani des deux phases liquides, exprimée en fonction de l'activité de cet ion commun suit une loi du type loi de Nernst. Cette propriété constitue le principe de base des électrodes spécifiques à membrane liquide [(1), (2)].

Une solution dans le nitrobenzène de tétraphénylborate de tétrabutylammonium (TBA^+TPB^-), électrolyte insoluble dans l'eau, peut constituer une membrane liquide spécifique de l'ion TBA^+. C'est avec ce type d'électrode spécifique à membrane liquide que l'on a mis au point un dosage potentiométrique de l'ion TBA^+ (3).

On présente ici quelques résultats relatifs à l'étude de la polarisation à courant constant de l'interface formée par une solution de TBA^+TPB^- dans le nitrobenzène en contact avec une solution aqueuse contenant l'ion TBA^+. Le dispositif expérimental est le même que celui que nous avions utilisé antérieurement pour étudier la polarisation d'un autre système comportant une interface liquide-liquide (4). La membrane liquide est formée d'une solution de TBA-TPB 10^{-2} M dans le nitrobenzène et la solution aqueuse contient TBA^+Br^- à différentes concentrations, en présence d'un excès de NaBr, sel insoluble dans le nitrobenzène et qui constitue ici un électrolyte indifférent. Les deux solutions non miscibles ont été préalablement amenées à l'équilibre de partage. La solution organique est interposée entre deux solutions aqueuses de même composition et dans chacune desquelles plonge une électrode d'amenée du courant (disque d'argent bromuré).

On mesure, pour un courant d'intensité constante traversant le système, les variations dans le temps de la d. d. p. entre deux points situés de part et d'autre de l'interface eau-nitrobenzène, la solution aqueuse étant du côté anodique. Cette variation se compose d'une chute ohmique qui conserve une valeur constante et d'une surtension variant dans le temps et qui est égale à la différence, en présence et en l'absence de courant, des d. d. p. de Galvani des deux couches de solutions immédiatement adjacentes à l'interface.

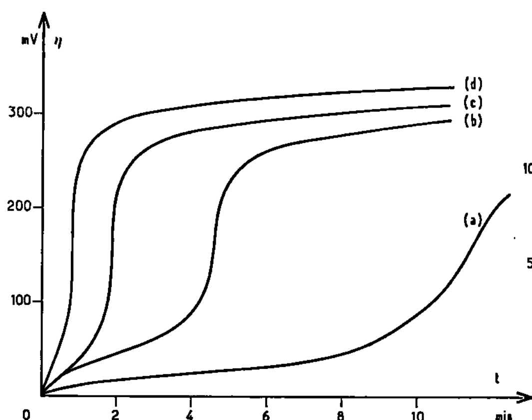


Fig. 1

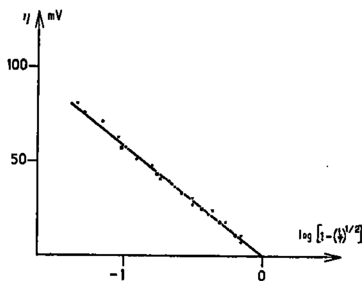


Fig. 2

Fig. 1. — Variation de la surtension dans le temps.
Membrane liquide : solution de TBA^+ TPB^- 10^{-2} M dans nitrobenzène.
Solution aqueuse : TBA^+ Br^- 2.10^{-4} M + NaBr 10^{-2} M.
Densités du courant en $\mu A/cm^2$: (*a*) 2; (*b*) 3,3; (*c*) 4,9; (*d*) 8,3.

Fig. 2. — Représentation de η en fonction de log $\{1 - (t/\tau)^{1/2}\}$ concernant des résultats expérimentaux de la figure 1.
+ fig. 1, courbe *a*; ● fig. 1, courbe *b*; × : fig. 1, courbe *c*.

Les courbes représentant les variations de la surtension en fonction du temps de passage du courant sont identiques aux chronopotentiogrammes obtenus classiquement à l'interface métal-solution (*fig.* 1). Par analogie nous désignerons par temps de transition (τ) l'instant où la surtension croît brusquement.

Avant le temps de transition, le courant est transporté à travers l'interface exclusivement par les ions TBA^+ qui passent de l'eau au nitrobenzène. Ce transfert entraîne une diminution du nombre d'ions TBA^+ dans la couche de solution aqueuse directement adjacente à l'interface. Au temps de transition, la concentration en ion TBA^+ devient nulle à l'interface, et, au-delà du temps de transition, le courant est alors transporté à l'interface par les ions TPB^- qui passent du nitrobenzène à la solution aqueuse.

Si l'on admet que, pour des temps de passage du courant inférieurs au temps de transition, c'est uniquement la diffusion en solution aqueuse des ions TBA^+ vers l'interface qui régit la vitesse de transfert des ions d'un milieu à l'autre, les lois de la chronopotentiométrie établies dans le cas des électrodes métalliques pour des systèmes dits réversibles doivent être retrouvées ici. C'est bien ce que l'on constate avec le système étudié. Ici le temps de transition (τ) est inversement proportionnel au carré de la densité de courant (i) (tableau I) et proportionnel au carré de la concentration initiale en ion TBA^+ (tableau II).

TABLEAU I

i ($\mu A/cm^2$)	0,52	1,03	2,06	3,3	4,9
$i.\tau^{1/2}$ ($\mu A.cm^{-2}.mn^{1/2}$)	6,9	6,9	6,8	6,9	6,6

$c_{TBA^+} = 2,09.10^{-4}$ mole/l.

TABLEAU II

c_{TBA^+} (moles/l)	2.10^{-4}	5.10^{-4}	10^{-3}	2.10^{-3}	5.10^{-3}
$\frac{1}{c}\tau^{1/2}.10^{-4}$ ($s^{1/2}$/mole/l)	2,18	2,14	2,25	2,15	2,08

Densité du courant : 10,2 $\mu A/cm^2$.

Avant le passage du courant, l'expression de la d. d. p. de Galvani ($\varphi_e - \varphi_n$), de part et d'autre de l'interface, se déduit immédiatement de l'égalité du potentiel électrochimique de l'ion TBA^+ :

$$(\varphi_e - \varphi_n)_{t=0} = \frac{1}{F}(\mu^{0n}_{TBA^+} - \mu^{0e}_{TBA^+}) + \frac{RT}{F}\ln\frac{f_n\,\bar{c}_n}{f_e\,\bar{c}_e},$$

c étant la concentration en ion TBA^+ avant passage du courant; f, le coefficient d'activité. Les indices e et n représentent l'eau et le nitrobenzène.

Si l'on admet la continuité du potentiel électrochimique de l'ion TBA^+ de part et d'autre de l'interface, au bout d'un certain temps de passage du courant la d. d. p. de Galvani a pour expression

$$(\varphi_e - \varphi_n) = \frac{1}{F}(\mu^{0n}_{TBA^+} - \mu^{0e}_{TBA^+}) + \frac{RT}{F}\ln\frac{f_n\,\bar{c}_n}{f_e\,c^0_e},$$

c^0_e étant la concentration en ion TBA^+ en solution aqueuse au niveau de l'interface.

D'après sa définition, la surtension η aura pour expression

$$\eta = (\varphi_e - \varphi_n)_t - (\varphi_e - \varphi_n)_{t=0} = \frac{RT}{F}\ln\frac{\bar{c}_e}{c^0_e}.$$

Or la loi de Sand appliquée à ce type de transfert ionique permet d'écrire des relations identiques à celles qui expriment les concentrations ioniques au niveau de l'interface métal-solution en fonction du temps de passage du courant [5] :

$$\bar{c}_e = \mathrm{P}\,\tau^{1/2} \qquad \text{et} \qquad c_e^0 = \mathrm{P}\,(\tau^{1/2} - t^{1/2}).$$

D'où l'on déduit :

$$\eta = \frac{\mathrm{RT}}{\mathrm{F}} \ln \left(\frac{1}{1 - \left(\frac{t}{\tau}\right)^{1/2}} \right).$$

L'expérience montre bien (*fig.* 2) que η augmente de 59 mV lorsque $1 - (t/\tau)^{1/2}$ décroît dans un rapport de 1 à 10, ce qui montre l'étroite analogie qui existe entre le transfert ionique à l'interface membrane liquide-solution aqueuse et le transfert de charge à l'interface métal-solution.

(*) Séance du 24 avril 1972.

(1) A. R. Durst, *Ion Selective Electrodes*, N. B. S. Spec. Publ. 314, U. S. Government Printing Office, 1969.

(2) C. Gavach, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 3395.

(3) C. Gavach et P. Seta, *Anal. Chim. Acta*, 50, 1970, p. 407.

(4) C. Gavach, *Biological Aspects of Electrochemistry*, *Experientia*, Suppl. 18, Birkhaüser Verlag, Bâle, Stuggart, 1971, p. 321.

(5) P. Delahay, *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Interscience Publishers, New-York, 1966.

Département de Physicochimie colloïdale du C. N. R. S.,
B. P. n° 5051,
34033-*Montpellier Cedex,*
Hérault.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Mise en évidence par autoradiographie à haute résolution de l'interaction hydrogène-dislocation dans le fer.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Laurent, Gilles Lapasset, Marc Aucouturier** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

La possibilité d'une interaction entre l'hydrogène et les dislocations a été proposée par Bastien et Azou ([1]) pour expliquer la fragilisation du fer et des aciers. Leur modèle suppose que dans la zone de température autour de l'ambiante où l'effet fragilisant est le plus intense, les dislocations en mouvement captent puis entraînent vers les sites de précipitation, les atomes d'hydrogène en solution solide dans le réseau.



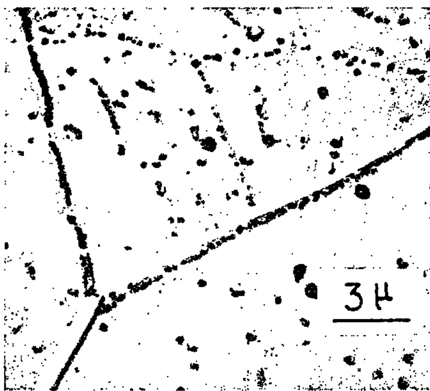


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Sous-joints de polygonisation obtenus par transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ dans le fer Armco. Réplique chrome-carbone sans autoradiographie.

Fig. 2. — Autoradiographie sur réplique. Les grains d'argent, en noir, révèlent la présence du tritium piégé dans les joints de grains et le réseau de sous-joints.

En revanche, il n'a pas été possible, à basse température, d'attribuer avec certitude à un mécanisme de Cottrell le crochet à la limite élastique qui apparaît dans le fer préécroui et hydrogéné ([2]); d'autres interprétations sont en effet possibles ([3]). De même, Oriani ([4]), analysant les résultats publiés dans le domaine de la diffusion de l'hydrogène dans le fer et les aciers, conclut que les dislocations peuvent constituer des sites de piégeage, mais que le rôle principal reste joué par les interfaces solide-solide.

Cependant, la mise en évidence par frottement interne [(5), (6)] d'un pic d'amortissement attribué à la relaxation de l'ensemble hydrogène-dislocation, nous a incités à étudier directement, par autoradiographie en microscopie électronique, l'éventualité d'une telle interaction.

Nous avons décrit, dans une Note précédente, la technique employée (7). Pour augmenter le contraste sans diminuer le pouvoir de résolution qui est estimé à 5 000 Å, nous avons utilisé une réplique au carbone préombrée



Fig. 3

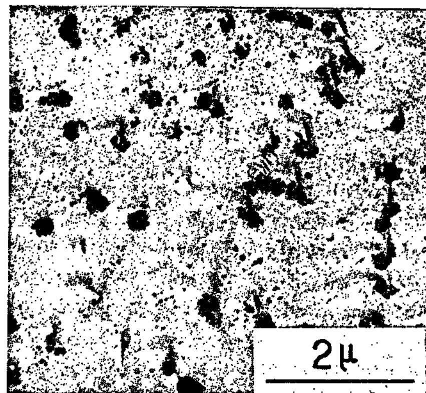


Fig. 4

Fig. 3. — Autoradiographie sur réplique. Piégage du tritium sur les parois de dislocation.

Fig. 4. — Autoradiographie sur réplique. Piégage du tritium.
La zone active autour des dislocations est de l'ordre de 5 000 Å.

au chrome. Le décollement de l'ensemble émulsion-réplique dans l'acide nitrique à 5 % ne dissout pas les grains d'argent. Les échantillons de fer Armco ont subi un recuit de 18 h à 850°C, sous vide statique suivi d'un maintien de 30 mn à 950°C et d'un refroidissement à l'air dans l'ampoule scellée. Dans ces conditions, le passage $\gamma \rightarrow \alpha$ produit la polygonisation qui peut être révélée par attaque au nital sans traitement supplémentaire de décoration ou de vieillissement (*fig.* 1). Le tritium est ensuite introduit dans le métal par électrolyse d'une solution H_2SO_4, 1 N, présentant une activité spécifique de 1,3 Ci/cm^3 sous une densité de courant de 1,5 mA/cm^2 pendant 30 mn. L'électrolyte ne contient pas de poison et des examens attentifs aux microscopes optique et électronique après chargement ne permettent pas de détecter ni fissure intergranulaire, ni soufflure (*fig.* 1). Avant l'exposition de l'autoradiographie (45 h à — 20°C), les échantillons ont subi un dégazage de 24 h à l'ambiante.

La figure 2 montre les joints de grains et les réseaux de dislocations décorés en noir sur l'autoradiographie par les grains d'argent révélant la présence du tritium. Sur la figure 3, on distingue, dans les sous-joints

de polygonisation, les dislocations qui les composent; elles sont également chargées en hydrogène. Sur la figure 4, les dislocations révélées par les figures d'attaques sont aussi marquées.

D'une façon générale sur ces figures, la quantité de tritium retenue dans les pièges est élevée par rapport à celle qui reste dans le réseau. Ce résultat est en accord avec la très faible solubilité de l'hydrogène dans le fer α [8] et la valeur élevée ($D = 5.10^{-5}$ cm^2.s^{-1}) du coefficient de diffusion vrai à l'ambiante [9]. Le piégeage est donc extrêmement efficace et nous n'observons plus que le tritium fortement lié aux défauts. En effet, le libre parcours moyen de l'atome d'hydrogène pendant l'expérience (3 jours), estimé par $\sqrt{2Dt}$, atteint 5 cm. Or la zone active autour des dislocations est de l'ordre de grandeur du pouvoir de résolution (5 000 Å), c'est-à-dire que la localisation préférentielle du tritium dans un plan (pour les joints) ou le long d'une ligne (pour les dislocations) conduirait à des répartitions d'argent analogues à celles qui sont observées. Il faut également noter, compte tenu de la limite de résolution, l'absence apparente de gradient de concentration autour des pièges. Enfin, une estimation grossière permet d'affirmer que si les nombres de sites de piégeage sont comparables, les énergies d'interaction de l'hydrogène avec les joints de grains et les dislocations sont du même ordre de grandeur (*fig.* 2). Ce résultat a déjà été signalé [[4], [6]].

En conclusion, les dislocations et les joints de grains du fer peuvent retenir à l'ambiante une fraction considérable de l'hydrogène introduit par chargement cathodique. Ces résultats sont en accord avec les théories qui prévoient que l'hydrogène doit se concentrer dans les défauts du métal qui présentent des zones d'énergie libre maximale. Toutefois, le rôle éventuel des autres interstitiels (C, N, O) qui peuvent interagir avec ces mêmes défauts reste à préciser.

(*) Séance du 17 avril 1972.

(1) P. Bastien et P. Azou, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1845.

(2) H. C. Rogers, *Acta Met.*, 2, 1954, p. 167.

(3) M. Cornet et S. Talbot-Besnard, Actes du Colloque de Valduc, *L'hydrogène dans les métaux*, C. E. A., 1967, p. 122.

(4) R. A. Oriani, *Acta Met.*, 18, 1970, p. 147.

(5) R. Gibala, *Trans. A. I. M. E.*, 239, 1969, p. 1574.

(6) C. M. Sturges et A. P. Miodownik, *Acta Met.*, 17, 1969, p. 1197.

(7) J. P. Laurent et M. Aucouturier, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1028.

(8) E. G. Fletcher et A. R. Elsea, *A detailed Review of hydrogen diffusion and solubility in Iron* (DMIC Report 219, juin 1965).

(9) Rackzynsky et S. Talbot-Besnard, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1253.

Laboratoire de Métallurgie,
associé au C. N. R. S. n° 177,
Université Paris-Sud,
Centre d'Orsay,
Bât. 410-415,
91-*Orsay*, *Essonne.*

MÉTALLURGIE. — *Sur l'étude, au microscope électronique, de la structure de fins précipités dans un acier austénitique au vanadium et à l'azote.* Note (*) de MM. **Ngo Van Bay**, **René Borrelly** et **Émile Pernoux**, transmise par M. Marcel Prettre.

Après revenu à 650°C d'un acier austénitique au vanadium et à l'azote, de fins précipités sont observés. Leur structure initiale est cubique à faces centrées avec un paramètre $a = 4{,}07$ Å et identifiée à celle d'un carbonitrure de vanadium : V (C, N). Pour des revenus de plus de 200 h leur structure devient tétragonale avec $a = 2{,}88$ Å et $c = 3{,}62$ Å.

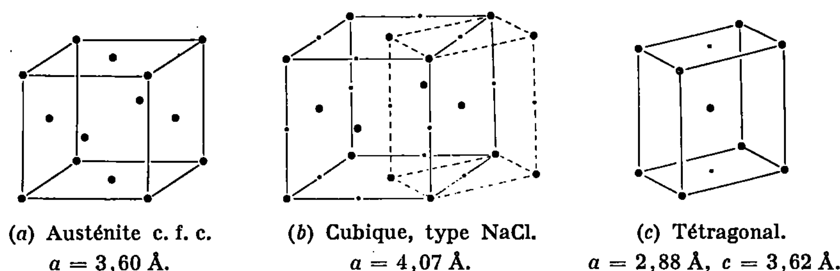
Notre étude porte sur un acier austénitique dont la composition chimique est la suivante : 0,05% C; 18% Cr; 16% Ni; 2,5% Mo; 3,5% W; 1,5 % Mn; 0,5 % Si; 0,3 % V; 0,2 % N; 0,003 % B. Les traitements thermiques sont effectués sur des tôles de 0,2 mm d'épaisseur. Ils consistent en un maintien de 10 mn à 1200°C sous argon, suivi d'une trempe par retrait rapide de l'échantillon de la partie chaude du four, puis de revenus à 650°C.

TABLEAU

Distances interéticulaires mesurées en angströms		Structures identifiées			
		V (C, N) c. f. c. $a = 4{,}07$ Å		V_2 (C, N) tétragonal $a = 2{,}88$ Å $c = 3{,}62$ Å	
Revenu de 100 h à 650°C	Revenu de 900 h à 650°C	*h k l*	*d*	*h k l*	*d*
2,36	2,36	1 1 1	2,35	–	–
–	2,27	–	–	1 0 1	2,26
2,03	2,03	2 0 0	2,03	1 1 0	2,03
–	1,82	–	–	0 0 2	1,81
–	–	–	–	1 1 1	1,78
–	1,54	–	–	1 0 2	1,52
1,44	1,44	2 2 0	1,44	2 0 0	1,44
–	1,37	–	–	1 1 2	1,35
1,22	1,22	3 1 1	1,22	2 1 1	1,22
1,18	1,18	2 2 2	1,18	–	–
–	1,12	–	–	2 0 2	1,13

Suivant la durée du revenu de fins précipités sont observés d'abord sur les dislocations, puis dispersés uniformément dans la matrice. On peut vérifier par diffraction électronique que la nature des précipités est indépendante de leur site de formation.

Les travaux antérieurs montrent qu'il pourrait s'agir d'un nitrure ou carbonitrure de vanadium : Hull et Stickler ([1]), dans leur étude des aciers inoxydables au Cr-Ni-Mn-Mo contenant du vanadium et de l'azote, ont trouvé une phase VN_x tétragonale avec $a = 2{,}98$ Å et $c = 3{,}78$ Å, alors que Rostoker et coll. ([2]), ont trouvé pour un composé du type VN une structure tétragonale centrée avec $a = 2{,}970$ Å et $c = 3{,}395$ Å. Cependant les distances interéticulaires déterminées par Peyronnet [([3]), ([4])], ne correspondent pas à ces paramètres. Nous avons donc poursuivi l'étude de ces précipités sur répliques d'extraction et sur lames minces.



(*a*) Austénite c. f. c. $a = 3{,}60$ Å.

(*b*) Cubique, type NaCl. $a = 4{,}07$ Å.

(*c*) Tétragonal. $a = 2{,}88$ Å, $c = 3{,}62$ Å.

Fig. 1

● Atome de métal ou de vanadium. · Atome de carbone ou d'azote.

Le tableau résume les résultats obtenus par diffraction électronique sur des précipités extraits au brome-éthanol.

Nous distinguons deux stades dans la précipitation : pour des revenus courts les distances interéticulaires correspondent à une structure cubique à faces centrées; pour des revenus plus longs d'autres distances apparaissent en plus, et correspondent à une structure tétragonale. La première de ces structures peut être identifiée à celle d'un carbonitrure de vanadium si on se réfère aux travaux de Hahn et de Duwez et Odell ([2]). La structure tétragonale a le paramètre *c* compris entre celui donné par Rostoker ([2]) et celui proposé par Hull et Stickler ([1]). La représentation suivante (*fig.* 1) de ces structures nous paraît probable, et est en accord avec nos résultats; en partant du réseau cubique à faces centrées de l'austénite (*a*) et en ajoutant du carbone ou de l'azote dans les sites interstitiels octaédriques nous pouvons obtenir : soit un réseau cubique (*b*) du type NaCl, correspondant à V (C, N); soit un réseau tétragonal (*c*) qui pourrait correspondre au deuxième stade de la précipitation et à la formule V_2 (C, N).

Nous avons pu réaliser des diagrammes de diffraction de points (*voir* par exemple les figures 2 et 3) sur quelques précipités formés sur des dislocations, qui restent solidaires les uns des autres lors de leur extraction (*fig.* 4 et 5). Ainsi nous obtenons des coupes d'un réseau c. f. c. pour le

EXPLICATION DE LA PLANCHE

Fig. 2. — Coupe (100) de précipités extraits c. f. c. (revenu 650°C, 150 h) (Diagramme de diffraction).

Fig. 3. — Apparition de taches complémentaires dues à un composé tétragonal (revenu 650°C, 2 000 h) (Diagramme de diffraction).

Fig. 4. — Revenu 650°C, 100 h (Réplique d'extraction).

Fig. 5. — Revenu 650°C, 900 h (Réplique d'extraction).

Fig. 6. — Revenu 650°C, 100 h (Lame mince).

Fig. 7. — Revenu 650°C, 900 h (Lame mince).

premier stade du revenu (*fig.* 2) et des diagrammes plus complexes pour le deuxième stade (*fig.* 3) : en effet, il y a épitaxie de la structure tétragonale sur le précipité initial c. f. c. Ces derniers diagrammes s'indexent en supposant les relations d'orientation suivantes entre le précipité c. f. c. et le précipité tétragonal : (001) c. f. c. ‖ (001) tétragonal avec [110] c. f. c. ‖ [100] tétragonal, et en tenant compte des effets de double diffraction.

Les précipités ont d'abord la forme de plaquettes circulaires parallèles au plan (111) de la matrice, et se manifestent par des contrastes de déformation de la matrice (*fig.* 6). Pour des revenus plus longs ils prennent la forme de plaquettes carrées (*fig.* 7). Les précipités c. f. c. ont la même orientation cristallographique que la matrice. Les précipités tétragonaux ont leur axe [001] qui coïncide avec la même direction de la matrice, ce qui implique trois familles de précipités suivant que leur axe *c* est parallèle à l'une ou l'autre des directions du type [001] de l'austénite.

(*) Séance du 5 avril 1972.

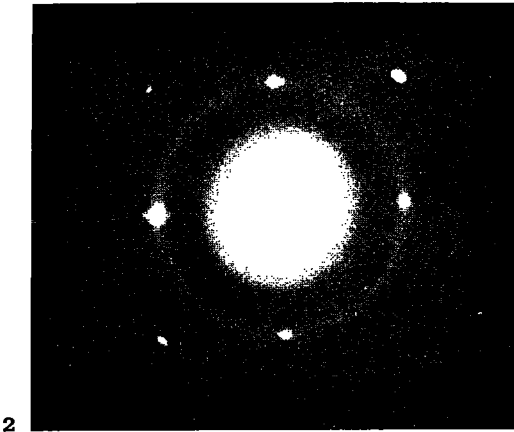
(1) F. C. HULL et R. STICKLER, *Joint International conference on creep*, New York, N. Y. Paper 43 (25-29 août 1963), p. 149.

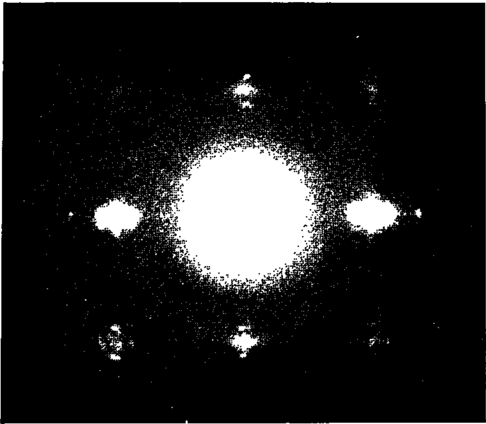
(2) W. B. PEARSON, *Handbook of Lattice Spacings Structures of Metals*, 4, Pergamon Press, 1964.

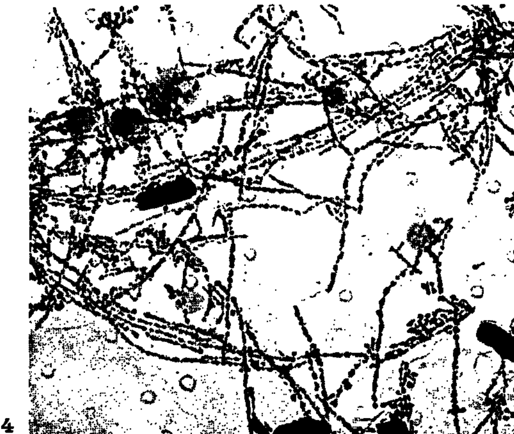
(3) J.-P. PEYRONNET, *Thèse*, Faculté des Sciences de Lyon, juin 1969.

(4) J.-P. PEYRONNET, R. BORRELLY, R. HATUEL et J. DECROIX, *Mém. scient. Rev. Métal.*, 66, n° 11, 1969, p. 795.

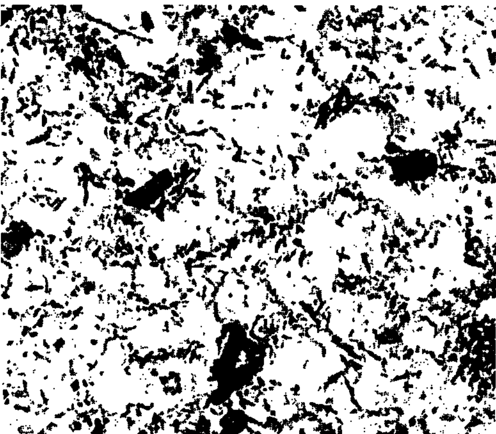
Laboratoire
de Microscopie électronique appliquée,
Institut National
des Sciences appliquées,
20, *avenue Albert-Einstein,*
69-*Villeurbanne,*
Rhône.


2

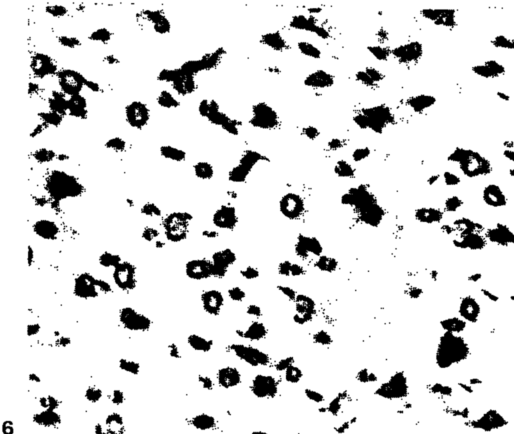

3


4

0,2 μ


5

0,2 μ


6

0,2 μ


7

0,2 μ

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Un effet de mémoire propre à la macromolécule isolée.* Note (*) de MM. **Morand Lamhla, Taofiki Aminou, Patrice Le Roy** et **Marc Savelieff**, présentée par M. Georges Champetier.

Non seulement les polymères en masse, mais même, dans certains cas, les macromolécules isolées peuvent présenter, dans des conditions extérieures parfaitement définies, des propriétés qui dépendent de leur histoire antérieure.

On sait que les propriétés d'un échantillon de polymère moulé dépendent des traitements subis depuis le moment où, pour la dernière fois, sa température a franchi la température de transition vitreuse en valeurs décroissantes.

On dit alors que l'agrégat de macromolécules qui constitue l'échantillon considéré garde souvenir des traitements subis.

TABLEAU I

	Polyméthacrylate de Méthyle						Polystyrène			Copolymère biséquencé Polyméthacrylate de Méthyle-Polystyrène					
N° de l'essai	1		2		3		1			1		2		3	
Indice de la boucle	I	II	I	II	I	II	I	II	III	I	II	I	II	I	II
$[\eta]_B$	56,1	55,9	56,8	56,1	55,8	56,0	47,5	47,6	47,7	46,2	46,1	46,1	46,0	46,1	46,1
$[\eta]_C$		55,9		55,7		55,9		45,2	45,6		42,9		43,2		43,1
$[\eta]_A$	55,8		56,2		55,9		47,8			46,0		46,2		46,0	

Nous avons constaté que, pour certains polymères, c'est la macromolécule isolée qui prend, dans des conditions extérieures parfaitement définies, des états différents suivant les états dans lesquels elle s'est trouvée antérieurement.

On peut caractériser l'état d'une macromolécule dissoute par la donnée de son nombre de viscosité limite $[\eta]$, une grandeur mesurable qui varie comme le taux d'expansion α (¹) de la macromolécule.

On constate ainsi qu'un polystyrène PS (anionique, $\overline{M}_n = 1{,}05.10^5$, $\overline{M}_p/\overline{M}_n = 1{,}23$) dissous dans le toluène à froid [un bon solvant du PS

dans lequel la macromolécule est fortement expansée ($\alpha > 1$)] a présenté une valeur de $[\eta_A]$. Après un traitement thermique à l'abri de l'air (2 jours à 80°) on mesure une valeur $[\eta]_B$ qui ne diffère pas de $[\eta]_A$ de façon significative.

On peut ensuite éliminer le toluène par distillation sur paroi froide. L'échantillon de polymère ainsi recueilli est dissous dans le cyclohexanol à 80° [un solvant θ du PS à 83°,5 (²) où $\alpha = 1$, c'est-à-dire où la macromolécule est peu expansée] à l'abri de l'air, maintenu 2 jours durant dans ces conditions, puis récupéré par distillation du solvant toujours à l'abri de l'air et à 80°.

Redissous dans le toluène à froid, ce produit présente alors une valeur $[\eta]_C$ nettement inférieure à $[\eta]_B$.

Mais un simple traitement thermique de cette solution (2 jours à 80°, à l'abri de l'air) ramène $[\eta]$ à la valeur $[\eta_B]$.

Pareil cycle peut être répété comme on peut voir au tableau I.

On y peut voir aussi que cet effet de « mémoire » n'existe pas pour le polyméthacrylate de méthyle dans les conditions opératoires décrites [bien que le cyclohexanol soit solvant θ pour le PMMA à 77° (²)]. Mais il existe bien pour un copolymère biséquencé PMMA/PS [selon Grubisic, Rempp et H. Benoit (³), $\overline{M}_n = 1{,}0.10^5$, $\overline{M}_p$ $1{,}28.10^5$ et pour la séquence PS seule $\overline{M}_n = 0{,}58.10^5$, $\overline{M}_p = 0{,}67.10^5$]. Un effet comparable a déjà été signalé par M. Brendle (⁴).

(*) Séance du 6 mars 1972.

(¹) P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, 1953, *voir* par exemple p. 612.

(²) C. Reiss, *J. Chim. Phys.*, 63, 1966, p. 1299.

(³) Z. Grubisic, P. Rempp et H. Benoit, *Polymer Letters*, 5, 1967, p. 753.

(⁴) M. Brendle, R. Koeppel et A. Banderet, *J. Polym. Sci.*, C, 22, 1968, p. 349.

École d'Application des Hauts polymères, 4, rue Boussingault, 67-Strasbourg, Bas-Rhin.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Procédé d'obtention de celluloses à inclusions organiques.* Note (*) de MM. **Michel Le Gall**, **Daniel Meimoun** et **André Parisot**, présentée par M. Georges Champetier.

Lorsque la cellulose naturelle — à structure fibrillaire — est imbibée par des solutions diluées d'hydroxydes alcalins, elle subit un phénomène de gonflement qui résulte de l'inclusion de la solution alcaline dans différents espaces de la structure. L'élimination de l'hydroxyde présent dans la fibre, par voie d'échange avec l'eau pure, mène à une cellulose à inclusion d'eau ([1]).

Certains processus d'ennoblissement des fibres cellulosiques exigent l'obtention d'un tel état de gonflement initial, mais si les traitements ultérieurs mettent en jeu des mécanismes réactionnels inhibés par la présence d'eau, il devient essentiel de pouvoir substituer l'eau présente dans la structure des fibres par un solvant adéquat tout en conservant la structure gonflée.

Une telle opération conduit à l'obtention d'une cellulose dite à inclusion organique. Staudinger ([2]) obtint le premier ce type de matériau. Il démontra également que son accessibilité et sa meilleure réactivité dépendent de l'état de prégonflement réalisé. Kraessig ([3]) puis Sébille ([4]) apportèrent des améliorations à la méthode sans en modifier, toutefois, le principe ni la technologie de base.

Le procédé relève, dans son principe, d'une série d'échanges de solvants. L'eau, premier milieu, est éliminée par une série de dilutions successives par un solvant miscible à l'eau en toutes proportions — généralement le méthanol. Ce solvant est à son tour déplacé, selon le même processus, par un second solvant miscible à l'alcool mais non à l'eau, par exemple le benzène. Il est important de respecter une continuité dans les miscibilités; ainsi dans notre cas :

eau/méthanol, méthanol/benzène (ou toluène).

Les dilutions successives étant réalisées après l'obtention d'un état d'équilibre, ceci conduit à un processus très long.

Il semble possible de résoudre cette difficulté en procédant par un déplacement de l'équilibre au cours du cycle opérationnel.

Au cours des premières tentatives, l'élimination directe de l'eau de gonflement fut réalisée en utilisant la distillation de l'azétrope eau/toluène. L'élimination de l'eau a bien lieu, mais son remplacement dans les fibres par le toluène n'a pas été observé. Le cliché 1, obtenu par la technique

de révélation des structures cellulosiques propre à notre laboratoire ([5]), montre en effet une accessibilité très faible localisée en périphérie. En outre, le départ de l'eau sans occupation immédiate des espaces créés lors du gonflement a pour conséquence de provoquer une rétrogradation de ce gonflement, manifestée sur le cliché par un resserrement des structures internes. Ces observations nous ont conduits à utiliser un tiers solvant,



Fig. 1



Fig. 2



Fig. 3

l'ensemble devant reproduire les séquences de la méthode d'échange classique, mais toujours en déplaçant l'équilibre par distillation, afin d'éliminer les produits gênants.

L'éthanol fut retenu en premier lieu, car il présente avec l'eau et le toluène deux azéotropes :

(1) $\theta_1 = 74,4°C$ [eau (12 %)/éthanol (87 %)/toluène (51 %)],

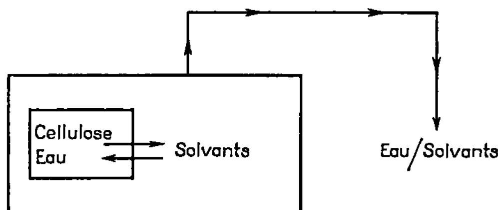
(2) $\theta_2 = 76,7°C$ [éthanol (68 %)/toluène (32 %)].

Nous avons donc premièrement un appauvrissement en eau puis en alcool, pour avoir finalement un milieu toluénique.

Les résultats obtenus peuvent être considérés comme satisfaisants : en effet, la microphotographie 2 est comparable à celle obtenue à partir du procédé d'échange classique (microphotographie 3), la localisation du polymère inclus étant identique et les taux fixés du même ordre de grandeur.

Nous avons alors pensé que le rôle du tiers solvant pouvait ne pas résider uniquement dans la reproduction des séquences d'enrichissements progressives : eau-alcool-toluène, mais conduire à un mélange rendant

possible la dissolution de l'eau dans le toluène (ou plus exactement l'ensemble alcool-toluène). Ainsi nous ne nous trouvons plus qu'en présence d'une seule phase liquide, constituée par le mélange des trois solvants, tant à l'intérieur des fibres immergées qu'à l'extérieur. Le liquide, diffusant dans la structure, permet la pénétration du toluène; le chauffage a pour effet d'accélérer le phénomène (par agitation thermique, donc homogénéisation), la distillation éliminant les deux produits gênants : l'eau et l'alcool, provoquant ainsi un enrichissement en toluène.



Ceci est démontré par l'utilisation du méthanol comme tiers solvant; l'ordre d'élimination est inversé :

(1) $\theta'_1 = 63,7^{\circ}C$ [méthanol (72 %)/toluène (28 %)],

(2) $\theta'_2 = 85^{\circ}C$ [eau (20 %)/toluène (80 %)].

Ce système permet également l'obtention de toluène-cellulose à taux de gonflement satisfaisant.

Dans les deux cas, dès que l'on introduit la cellulose imprégnée d'eau dans le couple de solvant, des courants de diffusion se forment immédiatement; l'eau quitte les fibres, finit par saturer le solvant et décante alors.

TABLEAU DES RÉSULTATS

Prégonflement	Retour à la neutralité	Échange solvant	Milieu d'inclusion	Prise en poids (%)	Cliché nº
NaOH 6 % (H_2O)	Résine	Azéotrope toluène	Toluène	0	1
	»	Azéotrope éth./tol.	»	16,5	2
	Lavages à l'eau	Échange méth.-tol.	»	18,5	3
	Résine	Azéotrope méth./tol.	»	15,8	–
	»	Azéotrope HMPT/tol.	»	14,5	–
HMPT..........	–	–	HMPT	0	–
$HMPT/H_2O$.....	–	H_2O tirée sous vide	»	13	–
	–	Azéotrope HMPT/tol.	HMPT/toluène	15	–

L'ensemble de ces opérations est simple et rapide (environ 30 mn pour 1 g de cellulose traité par 200 ml d'un mélange 80 % de toluène et 20 % de méthanol). Ce système permet la diffusion d'un solvant hydrophobe au sein de la cellulose, en utilisant les principes de miscibilité et de déplacement d'équilibre par distillation.

Dans le cadre de notre étude, nous avons en particulier utilisé l'hexaméthylphosphorotriamide (hexamétapol ou HMPT), pour obtenir une HMPT-cellulose, ou une HMPT-toluène-cellulose. Le solvant, miscible à l'eau et au toluène, ne pénètre pas seul dans la cellulose. Nous l'avons alors utilisé d'abord comme tiers solvant pour obtenir une cellulose à inclusion HMPT/toluène, l'eau étant éliminée par distillation de l'azéotrope toluène/eau, le HMPT n'étant pas éliminé ($\theta_{\text{éb}} = 235^{\circ}$C). Puis nous avons tenté l'inclusion par le HMPT seul. Pour cela, nous avons utilisé un mélange eau/HMPT 50/50 comme premier milieu d'inclusion d'une cellulose sèche; après une immersion de 3 h, l'eau est éliminée par distillation sous vide. Cette HMPT/cellulose est finalement traitée par l'isoprène, en milieu HMPT, avec de bons résultats.

(*) Séance du 27 mars 1972.

(1) *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1496.

(2) H. Staudinger et W. Döhle, *J. Prakt. Chem.*, 161, 1942, p. 219.

(3) H. Krässig et E. Schrott, *Die Makromolekular Chemie*, nos 2-3, V, XII, octobre 1954.

(4) J. Sébille, *Thèse*, Université de Paris, 1963.

(5) R. Hagege, D. Meimoun, P. Kassenbeck et A. Parisot, *Text Res. J.*, 39, 1969, p. 11.

Laboratoire de Chimie,
Institut Textile de France,
35, *rue des Abondances,*
92-*Boulogne,*
Hauts-de-Seine.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Les valeurs propres des molécules qui possèdent un graphe bipartit.* Note (*) de M. **Dennis H. Rouvray**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous démontrons ici que le théorème de paires pour les hydrocarbures alternants en chimie quantique est une conséquence naturelle des propriétés des graphes bipartits.

Considérons le graphe d'un carbure d'hydrogène alternant [1] qui est typique de cette classe de molécules. Nous prenons le cas de la molécule bicyclo-[4.2.0] 2.4.7-octatriène, qui se présente sous le graphe dans la figure 1 *a*.

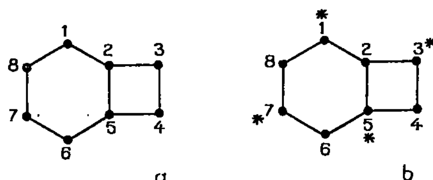
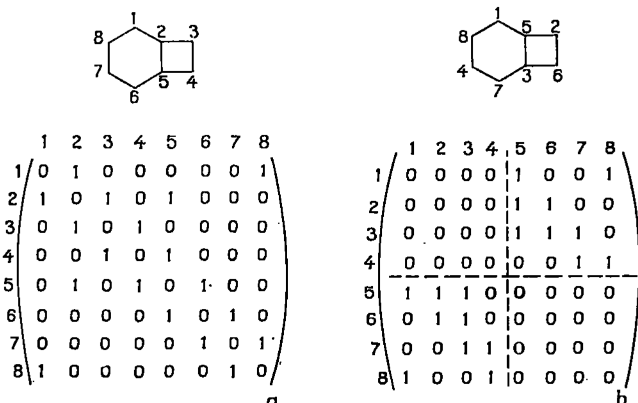


Fig. 1

(*a*) Graphe de la molécule bicyclo-[4.2.0] 2.4.7-octatriène;
(*b*) Coloration des sommets de ce graphe par des étoiles aux sommets alternants.

Parce que la molécule possède un graphe bipartit [2], on peut placer des étoiles aux sommets alternants, d'après une méthode de Coulson et Rushbrooke [3], comme l'indique la figure 1 *b*. Cette méthode de placer des étoiles correspond à un procès de coloration des sommets par deux couleurs dans la théorie des graphes [2]. La matrice topologique [4] de cette molécule est illustrée par la figure 2 *a*. Il est aisé de déduire que les valeurs propres de cette matrice sont distribuées par paires autour de la



(a) colonnes et lignes 1 2 3 4 5 6 7 8 :

$$\begin{pmatrix} 0&1&0&0&0&0&0&1\\ 1&0&1&0&1&0&0&0\\ 0&1&0&1&0&0&0&0\\ 0&0&1&0&1&0&0&0\\ 0&1&0&1&0&1&0&0\\ 0&0&0&0&1&0&1&0\\ 0&0&0&0&0&1&0&1\\ 1&0&0&0&0&0&1&0 \end{pmatrix}$$

(b) colonnes et lignes 1 2 3 4 | 5 6 7 8 :

$$\left(\begin{array}{cccc|cccc} 0&0&0&0&1&0&0&1\\ 0&0&0&0&1&1&0&0\\ 0&0&0&0&1&1&1&0\\ 0&0&0&0&0&0&1&1\\ \hline 1&1&1&0&0&0&0&0\\ 0&1&1&0&0&0&0&0\\ 0&0&1&1&0&0&0&0\\ 1&0&0&1&0&0&0&0 \end{array}\right)$$

Fig. 2. — La matrice topologique de bicyclo-[4.2.0] 2.4.7-octatriène (*a*) en cas de numérotation successive et (*b*) en cas de numérotation alternante.

valeur zéro. Au moyen d'une nouvelle numération des sommets du graphe on peut réduire la matrice à la forme illustrée par la figure 2 *b*. Dans ce cas-là le théorème suivant est applicable.

THÉORÈME 1. — *Une matrice carrée qui se présente sous la forme*

$$\left(\begin{array}{c|c} 0 & A \\ \hline B & 0 \end{array}\right)$$

possède des valeurs propres symétriquement distribuées autour de la valeur zéro.

Soit E_n une valeur propre de cette matrice. Il existe toujours un vecteur

$$\begin{pmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_m \\ y_1 \\ \vdots \\ y_r \end{pmatrix}$$

tel que

$$\left(\begin{array}{c|c} 0 & A \\ \hline B & 0 \end{array}\right)\begin{pmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_m \\ y_1 \\ \vdots \\ y_r \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A \begin{pmatrix} y_1 \\ \vdots \\ y_r \end{pmatrix} \\ B \begin{pmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_m \end{pmatrix} \end{pmatrix} = E_n \begin{pmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_m \\ y_1 \\ \vdots \\ y_r \end{pmatrix}$$

Considérons maintenant le vecteur

$$\begin{pmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_m \\ -y_1 \\ \vdots \\ -y_r \end{pmatrix}$$

On vérifie facilement les relations suivantes :

$$\left(\begin{array}{c|c} 0 & A \\ \hline B & 0 \end{array}\right)\begin{pmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_m \\ -y_1 \\ \vdots \\ -y_r \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A \begin{pmatrix} -y_1 \\ \vdots \\ -y_r \end{pmatrix} \\ B \begin{pmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_m \end{pmatrix} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -A \begin{pmatrix} y_1 \\ \vdots \\ y_r \end{pmatrix} \\ B \begin{pmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_m \end{pmatrix} \end{pmatrix}$$

$$= E_n \begin{pmatrix} -x_1 \\ \vdots \\ -x_m \\ y_1 \\ \vdots \\ y_r \end{pmatrix} = -E_n \begin{pmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_m \\ -y_1 \\ \vdots \\ -y_r \end{pmatrix}$$

qui démontrent que $-E_n$ est aussi une valeur propre de cette matrice.

En définitive, il faut que nous établissions que les graphes bipartits possèdent toujours des matrices topologiques qui se présentent sous la forme du théorème 1.

THÉORÈME 2. — *Un graphe bipartit possède toujours une matrice topologique qui se présente sous la forme*

$$\overset{\longleftarrow m \longrightarrow\longleftarrow r \longrightarrow}{\begin{pmatrix} 0 & A \\ B & 0 \end{pmatrix}}$$

On dénombre d'abord les sommets « étoilés » de 1 jusqu'à m et puis les sommets «non étoilés » de $m + 1$ jusqu'à $m + r$ comme l'indique la matrice.

Il est évident que la matrice sera toujours réductible à cette forme car un autre dénombrement des sommets ne changera pas l'ensemble de valeurs propres. Les valeurs propres restent invariantes sous la transposition des lignes et des colonnes. Donc le théorème est toujours vrai.

(*) Séance du 13 mars 1972.
(1) H. C. LONGUET-HIGGINS, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 265.
(2) C. BERGE, *La théorie des graphes et ses applications*, 2e édit., Dunod et Cie, Paris, 1966.
(3) C. A. COULSON et G. S. RUSHBROOKE, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 36, 1940, p. 193.
(4) I. SAMUEL, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1795.

Département de Chimie,
University of the Witwatersrand,
Johannesburg,
Afrique du Sud.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude spectroscopique de l'inhibition des flammes d'éthylène-oxygène sous pression réduite par le chlorure d'hydrogène.* Note (*) de MM. **Mohamad Panah**, **Henry Mellottée** et **Ralph Delbourgo**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'introduction de chlorure d'hydrogène dans des flammes d'éthylène et d'oxygène à basse pression en présence d'une décharge électrique modifie fortement leurs spectres, surtout pour le radical CH dont l'intensité des bandes augmente puis diminue quand le taux de HCl augmente. Une compétition entre réactions de combustion et de déshydrogénation non oxydante permet d'expliquer les phénomènes expérimentaux.

Dans un montage expérimental décrit ailleurs ([1]), nous avions étudié l'influence du chlorure d'hydrogène sur les limites d'inflammabilité de mélanges d'éthylène et d'oxygène à pression comprise entre 5 et 8 Torr. Nous avions constaté que l'introduction progressive de HCl déplaçait

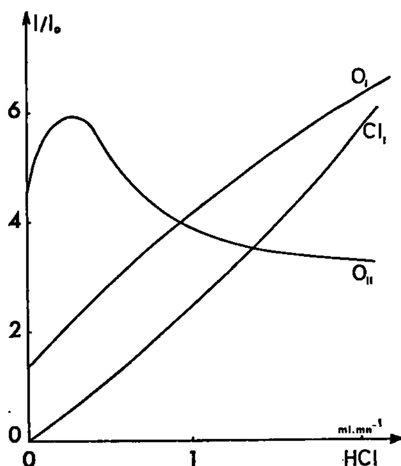


Fig. 1

d'abord les limites dans un sens promoteur, nécessitant une moindre consommation de C_2H_4 pour atteindre l'inflammation, puis déplaçait les limites dans un sens inhibiteur ([2]).

Faisant suite à une étude sur les flammes d'acétylène ([3]), nous avons étudié l'influence d'une introduction de chlorure d'hydrogène dans des flammes d'éthylène et d'oxygène entre 5 et 8 Torr, supportées par une décharge électrique, à partir de l'enregistrement spectrographique.

Les mélanges que nous avons considérés sont proches des limites d'inflammabilité déterminées précédemment, et tels que $(C_2H_4)/(O_2)$ soit compris

entre 2.10^{-2} et $2,5.10^{-2}$ et $(HCl)/(C_2H_4)$ entre 0 et 1. Nous avons par ailleurs utilisé la décharge électrique maximale compatible avec notre appareil, 3,2 kVA.

L'intensification des raies atomiques par addition de HCl peut être facilement observée dans nos conditions expérimentales, mais elle est bien moindre que dans le cas de l'acétylène : H_γ et H_δ n'apparaissent que pour les débits les plus élevés de HCl, les raies Cl_{II} ne sont pas observées. Nous avons représenté sur la figure 1 un exemple d'évolution des intensités relatives de raies atomiques en fonction de l'introduction de HCl dans un mélange où $(C_2H_4)/(O_2) = 2,27.10^{-2}$ et où la pression totale est égale à 6,7 Torr.

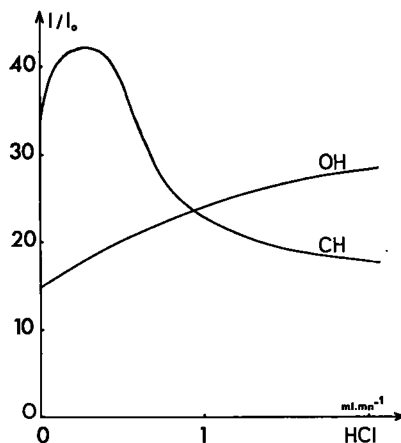


Fig. 2

L'intensité des bandes du radical OH croît d'abord rapidement par addition de HCl jusque vers $(HCl)/(C_2H_4) = 0,5$, puis la croissance est plus lente au-delà. L'intensité des bandes CH, par contre, passe par un maximum vers $(HCl)/(C_2H_4) = 0,14$, décroît rapidement ensuite avant d'atteindre un palier quand $(HCl)/(C_2H_4)$ est voisin de 1. Nous avons représenté sur la figure 2 un exemple d'évolution de ces intensités, mesurées sur certaines raies particulières, dans les mêmes conditions que celles de la figure 1. Quant aux raies des bandes CO, elles apparaissent trop peu intenses pour permettre des mesures quantitatives significatives.

Contrairement à ce que nous avions observé pour l'acétylène [3], nous n'avons pu distinguer dans nos expériences deux distributions de température de rotation du radical OH par introduction de HCl, ni de modification notable de la température de rotation. C'est le cas, par exemple, des mélanges où $(C_2H_4)/(O_2) = 2,27.10^{-2}$ et où la pression totale est égale à 6,7 Torr : les températures de rotation du radical CH mesurées suivant les méthodes habituelles [4] sont représentées sur la figure 3.

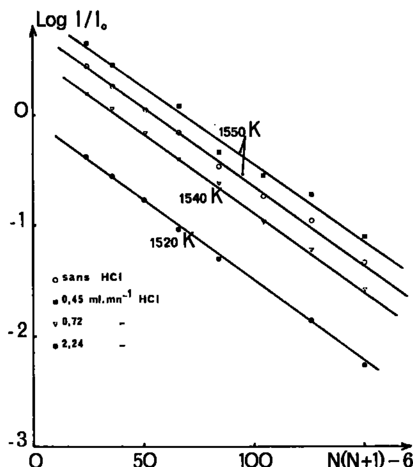


Fig. 3

L'interprétation de nos résultats est liée aux conditions expérimentales que nous avons adoptées : un milieu riche en oxygène atomique produit par la décharge électrique.

Les premières étapes de la combustion et de la pyrolyse de C_2H_4 conduisent donc, au moins en partie, à la formation de molécules de C_2H_2 selon


(1) $C_2H_4 + O \rightarrow C_2H_3 + OH,$


(2) $C_2H_3 + O \rightarrow C_2H_2 + OH,$

ou selon les réactions de déshydrogénation telles que


(3) $C_2H_4 + H \rightarrow C_2H_3 + H_2,$


(4) $C_2H_3 + H \rightarrow C_2H_2 + H_2.$

L'introduction de HCl dans le réacteur superpose à ces réactions les réactions de combustion et de déshydrogénation du chlorure d'hydrogène :


(5) $HCl + O \rightarrow OH + Cl,$


(6) $HCl + H \rightarrow H_2 + Cl.$

La consommation d'oxygène par (5) et la libération de l'hydrogène contenu dans HCl par (6) favorisent donc les réactions (3) et (4) par rapport à (1) et (2), et par conséquent la production d'acétylène et des divers radicaux qui en dérivent sans consommation d'oxygène atomique.

Il s'agit là, dans une première étape, d'une véritable promotion de la réaction globale et de la formation des radicaux CH. La libération de l'hydrogène contenu dans HCl conduit aussi à la production accrue de radicaux OH par des réactions telles que


(7) $H_2 + O \rightarrow OH + H,$

et



(8) $$H + O_2 \rightarrow OH + O.$$

Les réactions (5) et (6) libèrent aussi des atomes de chlore. Quant à l'évolution de l'intensité des raies O_{II}, elle est encore difficile à interpréter, sans mesures précises des phénomènes d'ionisation dans nos flammes.

Cependant, si l'on continue d'augmenter le débit de HCl, cet effet promoteur sera contrarié par l'action inhibitrice de HCl sur la combustion de l'acétylène en présence de la décharge électrique [2].

L'effet favorisant la formation de OH et Cl sera maintenu, mais l'effet du ralentissement de la combustion de C_2H_2 sera de diminuer la quantité des radicaux CH; celle-ci passera donc par un maximum.

Ce schéma réactionnel convient dans le cadre expérimental de nos observations. La compétition entre combustion et déshydrogénation non oxydante corrobore nos résultats : des vérifications plus approfondies devraient nous permettre de la confirmer.

(*) Séance du 17 avril 1972.

(1) A. A. Mohamad Panah, *Thèse*, Paris, 1971.

(2) M. Panah, H. Mellottée et R. Delbourgo, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 598.

(3) M. Panah, H. Mellottée et R. Delbourgo, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1430.

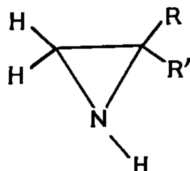
(4) S. Weniger, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2001.

C. N. R. S.
Centre de Recherches
sur la Chimie de la Combustion
et des Hautes Températures,
45-Orléans-la-Source,
Loiret.

CHIMIE STRUCTURALE. — *Aziridines IV : Intensités de la bande de vibration de valence* ν_{NH} *dans quelques aziridines secondaires. Application à l'évaluation de l'équilibre conformationnel.* Note (*) de MM. **Robert Martino, Armand Lattes, Mmes Françoise Imberlin et Raymonde Mathis**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les mesures d'intensité du vibrateur NH des aziridines secondaires étudiées sont du même ordre de grandeur; on peut donc penser que les intensités spécifiques de chacun des invertomères que peuvent présenter les aziridines **2** et **4**, à carbone asymétrique, sont très proches. Par décomposition des bandes NH doubles de ces composés, on peut atteindre ΔG^0.

Nous avons mesuré les intensités (A_{0-1} et A_{0-2}) des bandes de vibration de valence fondamentales [ν_{0-1} (NH)] et harmoniques [ν_{0-2} (NH)] de cinq aziridines secondaires.



1 : R = R′ = H; **2** : R = H, R′ = CH_3; **3** : R = R′ = CH_3; **4** : R = H, R′ = C_6H_5; **5** : R = R′ = C_6H_5.

Nous avons observé antérieurement ([1]) que les aziridines **1**, **3** et **5**, substituées symétriquement sur les carbones, présentaient une bande NH simple, les aziridines **2** et **4**, substituées dissymétriquement sur les carbones, une bande NH double due à l'existence de deux invertomères d'énergies différentes.

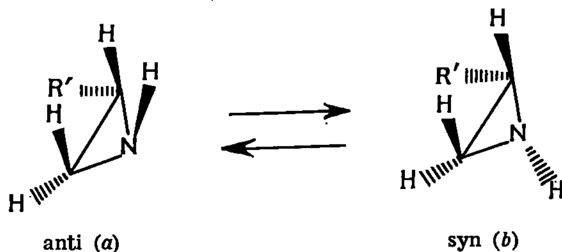


Fig. 1

La population de l'invertomère (*a*), où l'atome d'hydrogène du groupement NH est anti par rapport au groupement R′, est plus importante que celle de l'invertomère (*b*), où il est en position syn.

Une étude, par RMN, de l'α-naphtyl-2 aziridine et de la méthyl-2 aziridine conduit au même résultat (2).

Les substituants (H, CH_3 et C_6H_5) des aziridines symétriques choisies pour cette étude sont les mêmes que ceux des aziridines dissymétriques, afin que l'environnement du groupement NH dans chacun des deux invertomères présenté par un composé dissymétrique, corresponde à celui du groupement NH dans l'un des composés symétriques.

1. Mesures d'intensité. — Les mesures ont été effectuées dans le tétrachlorure de carbone anhydre sur un spectrographe « Perkin-Elmer », modèle 125.

Les intensités intégrées ont été déterminées par pesée de l'aire comprise sous la courbe d'absorbance et par la méthode directe de Ramsay (4). L'erreur sur les mesures est de l'ordre de 10 %.

Les conditions expérimentales seront explicitées en détail dans un mémoire sur l'étude conformationnelle des aziridines, en infrarouge (3).

Résultats et discussion. — Les résultats des mesures d'intensité intégrées rapportées dans le tableau I, sont exprimées en 10^4 mole^{-1}.l.cm^{-2} ou 10^7 mole^{-1}.cm (3).

Tableau I

Intensités des bandes ν_{0-1} (NH) *et* ν_{0-2} (NH)

Composés		Intensités (10^4 A_{0-1})$_{RJ}$ Pesée	Mesure directe	(10^4 A_{0-2})$_{RJ}$ Pesée	Mesure directe	A_{0-1}/A_{0-2} Pesée	Mesure directe
Aziridine	1.........	$0{,}11_4$	$0{,}08_2$	$0{,}02_9$	$0{,}03_2$	4,0	2,6
Méthyl-2	2.........	$0{,}08_0$	–	$0{,}02_5$	–	3,2	–
Diméthyl-2.2	3.........	$0{,}09_7$	$0{,}08_8$	$0{,}02_5$	$0{,}02_9$	3,8	3,0
Phényl-2	4.........	$0{,}10_7$	–	$0{,}03_4$	–	3,2	–
Diphényl-2.2	5.........	$0{,}11_4$	$0{,}09_2$	$0{,}02_5$	$0{,}02_9$	4,5	3,1

1° Les valeurs des intensités A_{0-1} sont probablement surestimées en raison de l'importance des pieds de bande et de la proximité de bandes de combinaison provoquant une dissymétrie de la bande NH vers les nombres d'ondes élevés. Le fait que les intensités déterminées par la méthode de Ramsay soient inférieures à celles déterminées par pesée le confirme (5).

2° Les mesures effectuées sur les bandes harmoniques permettent d'atteindre des valeurs plus exactes. Ces valeurs étant groupées entre $0{,}02_5.10^4$ et $0{,}03_4.10^4$, les différences enregistrées ne sont pas assez importantes pour qu'on puisse leur attribuer une signification. On peut donc

admettre, et il en est de même pour A_{0-1}, que *les intensités de toutes les aziridines examinées sont du même ordre de grandeur.*

3° Le rapport $r = A_{0-1}/A_{0-2}$ lié à l'anharmonicité électrique de la liaison NH, varie de 2,6 à 4,5 suivant les aziridines et les méthodes de mesures utilisées. Si l'on se réfère aux travaux de Russell et Thompson ([6]), une telle valeur situe la basicité des aziridines étudiées entre celles de la morpholine ($r = 2{,}1$) et de la dibenzylamine ($r = 4{,}9$). Ceci est en accord avec les mesures de pKa relevées dans la littérature ([7]).

2. Évaluation de l'équilibre conformationnel. — Les conclusions précédentes permettent de penser que dans les aziridines à bande NH double, les intensités spécifiques intégrées de chacun des invertomères doivent être très comparables.

Même si les intensités intégrées totales des aziridines étaient très différentes, il aurait paru logique, pour une aziridine dissymétrique, que les absorptions spécifiques de chacun des invertomères soient très proches. En effet, le vibrateur NH est pratiquement indépendant du reste de la molécule ([1b]). En outre, il s'agit de groupements NH libres ne différant que par leur conformation relative.

Nous avons décomposé les bandes d'absorption NH doubles de manière à apprécier le pourcentage de chacun des invertomères, le rapport des invertomères étant égal au rapport des aires des deux bandes obtenues à l'aide d'un analyseur de courbes « Dupont », modèle 310 :

$$K_{\text{éq}} = \frac{\text{aire } (a)}{\text{aire } (b)} = \frac{\%\ \text{anti}}{\%\ \text{syn}} \quad (\textit{fig. } 1).$$

L'équation $\Delta G^0 = -RT \operatorname{Log} K_{\text{éq}}$ permet d'atteindre la variation d'enthalpic libre conformationnelle. Les mesures des quotients d'aires sont déterminées avec une précision de l'ordre de 10 à 20 % suivant les cas.

Résultats et discussion :

Tableau II

Données relatives à l'équilibre conformationnel

Composés	Nombre de mesures effectuées: A_{0-1}	A_{0-2}	H N—C R' (% anti): NH_{fond}	NH_{harm}	Écarts extrêmes	$K_{\frac{anti}{syn}}$	$-\Delta G^0$ (cal.mole^{-1}) T = 40°C (*)	Erreur (%)
Méthyl-2 **2**	12	18	65	65	64-66,5	1,86 ∓ 0,10	390 ∓ 35	18
Phényl-2 **4**	17	18	80	79	77-80	3,76 ∓ 0,33	830 ∓ 55	14

(*) La température n'influant pas de façon significative sur le pourcentage des invertomères de — 20 à + 70°C, dans CCl_4, nous considérons que l'erreur sur la température n'affecte pas la valeur de ΔG^0 (la température varie de 38 à 42°C lors des mesures).

1. Les bandes fondamentales NH n'étant pas pures, il est difficile d'apprécier le degré de validité des résultats obtenus en négligeant la dissymétrie vers les nombres d'ondes élevés ([8]) et les pieds de bande des courbes d'absorption. Les bandes harmoniques, assez bien isolées et dont le pied de bande est négligeable, conduisent à des mesures plus correctes.

2. Les résultats obtenus montrent que l'invertomère (*a*) où l'hydrogène du groupement NH est anti par rapport à R′ est favorisé : plus favorisé pour $R' = C_6H_5$ que pour $R' = CH_3$.

Comme la substitution par des groupes alkyle ou aryle sur le cycle provoque sensiblement les mêmes perturbations sur le vibrateur NH [*vide supra* et ([1])], le méthyle étant moins encombrant que le phényle, il semble raisonnable de penser qu'un phénomène stérique régit cet équilibre.

En outre, si on augmente la taille ou le nombre des substituants sur les carbones du cycle, le pourcentage de l'invertomère le moins favorisé diminue jusqu'à ne plus être appréciable ([9]).

(*) Séance du 27 mars 1972.

([1]) (*a*) A. LATTES, R. MARTINO et Mme R. MATHIS, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 49; (*b*) Mme R. MATHIS, R. MARTINO, A. SECCHES et A. LATTES, *Comptes rendus*, 266, série B, 1968, p. 926; (*c*) R. MARTINO, A. SECCHES, A. LATTES et Mme R. MATHIS, *Comptes rendus*, 270, série B, 1970, p. 154.
([2]) M. OHTSURU et K. TORI, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 4043 et réf. citées.
([3]) K. S. SESHADRI et R. N. JONES, *Spectrochim. Acta*, 19, 1963, p. 1013.
([4]) D. A. RAMSAY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1952, p. 74.
([5]) P. ARNAUD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 1077.
([6]) R. A. RUSSELL et H. W. THOMPSON, *Proc. Roy. Soc.* (London), 234 A, 1956, p. 318.
([7]) G. J. BUIST et H. J. LUCAS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 6157 et réf. citées.
([8]) La dissymétrie de la bande d'absorption due à l'existence de deux invertomères est située vers les bas nombres d'ondes.
([9]) Mme R. MATHIS, R. MARTINO et A. LATTES (à publier).

Laboratoire des Composés azotés polyfonctionnels,
E. R. A. nº 264,
et
Laboratoire de Chimie Physique II,
Université Paul Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31-*Toulouse,*
Haute-Garonne.

CHIMIE MINÉRALE. — *Structure cristalline de la variété β de l'hydroxychromate de cuivre* $Cu_2(OH)_2CrO_4$. Note (*) de M. **Amédée Riou**, présentée par M. Georges Chaudron.

La variété $\beta Cu_2(OH)_2CrO_4$ appartient au groupe spatial C_{mcm}. Sa structure déterminée par la méthode de l'atome lourd, montre qu'elle est constituée de trames bidimensionnelles $[Cu_2(OH)_2CrO_4]_n$ perpendiculaires à la direction [010). Ces trames ne sont reliées entre elles que par des liaisons cuivre-oxygène de longueur 2,61 Å.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons étudié les composés $M_2(OH)_2CrO_4$ (M = Mg, Ni, Zn), nous terminons actuellement l'étude structurale de $Zn_2(OH)_2CrO_4$. Nous avons d'autre part ([2]) étudié l'hydroxychromate de cuivre $Cu_2(OH)_2CrO_4$, et montré qu'il existe au moins deux variétés allotropiques β et γ de ce composé. La variété β est métastable par rapport à γ, la transformation β → γ s'effectue assez rapidement *in situ*.

Dans cette Note nous exposons la détermination de la structure de $\beta Cu_2(OH)_2CrO_4$; c'est un composé rouge qui cristallise dans le système orthorhombique. Les monocristaux ne présentent pas de facettes particulièrement développées, et, ont pratiquement la forme d'éllipsoïdes peu allongés. Les paramètres de la maille affinés par la méthode des moindres carrés ont pour valeur :

$$a = 5,880 \pm 0,005 \text{ Å},$$
$$b = 9,210 \pm 0,005 \text{ Å},$$
$$c = 8,459 \pm 0,005 \text{ Å}.$$

La densité expérimentale $d_{exp} = 4,09$ est en bon accord avec la densité calculée $d_{calc} = 4,02$ pour quatre groupements formulaires par maille. Les règles d'existence des taches de diffraction $h + k = 2n$ (hkl) et $l = 2n$ (hol) sont caractéristiques des groupes spatiaux C*mcm* et C*mc* 2_1, nous avons retenu le groupe C*mcm* centrosymétrique. Toutes les taches d'indices impairs sont d'intensité très faible, ce qui incline à penser qu'il existe des atomes en positions particulières.

Les intensités des taches de diffraction ont été enregistrées sur clichés réalisés à l'aide d'une chambre de Buerger intégrante. Les valeurs relatives des intensités ont été déterminées au moyen d'un microdensitomètre. Sur environ 350 taches indépendantes possibles, 120 ont pu être dépouillées, cet écart s'explique par l'existence des taches impaires d'intensités faibles dont nous venons de parler.

Seules les corrections de Lorentz-Polarisation ont été effectuées, car la forme quasi sphérique du cristal, sa dimension, et le rayonnement utilisé

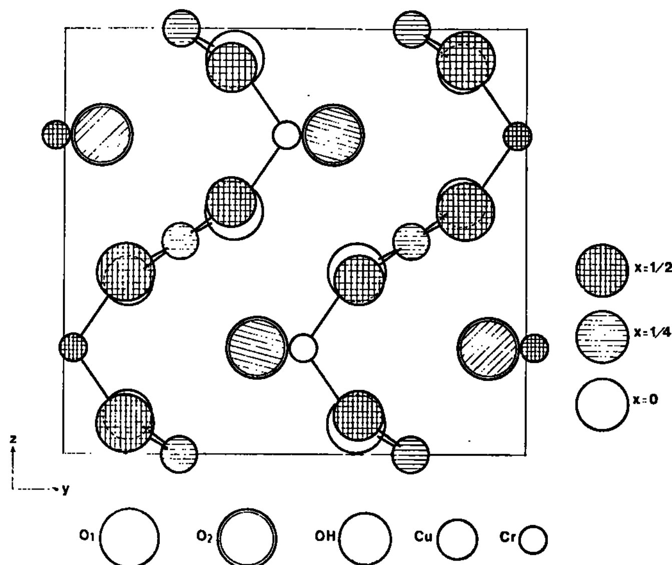


Fig. 1

(MoK_α) permettent de négliger les phénomènes d'absorption et d'extinction secondaire. Les facteurs de diffusion utilisés sont ceux calculés d'après la formulation de V. Vand, P. F. Eiland et R. Pepinsky ([3]) :

$$f_i = A_i \exp\left(-a_i \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) + B_i \exp\left(-b_i \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) + C_i.$$

Les constantes A_i, B_i, C_i, a_i, b_i, sont caractéristiques de l'atome i, nous avons choisi pour Cu^{2+}, Cr^{VI}, OH^- et O^{2-}; les constantes relatives à Cu^{2+}, Cr^{2+}, F^{-1} et O^{-1} respectivement, ces valeurs sont extraites des tables publiées par F. H. Moore ([4]). Les corrections de dispersion anomale ont été effectuées.

TABLEAU

Atome i	x	$10^4\,\sigma x$	y	$10^4\,\sigma y$	z	$10^4\,\sigma z$	B (Å^2)	$10^2\,\sigma_B$
Cu (4 *d*)...	0,2500	–	0,2500	–	0,0000	–	0,94	5
Cr (4 *c*)...	0,0000	–	0,5200	5	0,2500	–	0,83	9
O_1 (8 *f*)...	0,5000	–	0,1335	18	0,0747	37	0,62	38
O_2 (8 *g*)...	0,2234	28	0,4158	12	0,2500	–	0,78	24
OH (8 *f*)...	0,0000	–	0,1390	18	0,0922	31	1,92	52

La recherche de la structure a été conduite en adoptant la méthode dite des « atomes lourds ». Les diverses transformées de Fourier et projections de Patterson ont été calculées à l'aide d'un programme mis au point au

laboratoire. Une hypothèse cristallochimiquement acceptable a été ainsi obtenue, correspondant à un coefficient de « reliabilité » R classique $\sum \left| K|F_{obs}| - |F_{calc}| \right| / \sum K|F_{obs}|$ égal à 0,14.

L'affinement tridimensionnel de la structure a été réalisé par la méthode des moindres carrés à l'aide du programme SFLS-5 ([5]). L'affinement portant sur les 120 taches indépendantes observées se stabilise pour R = 0,089.

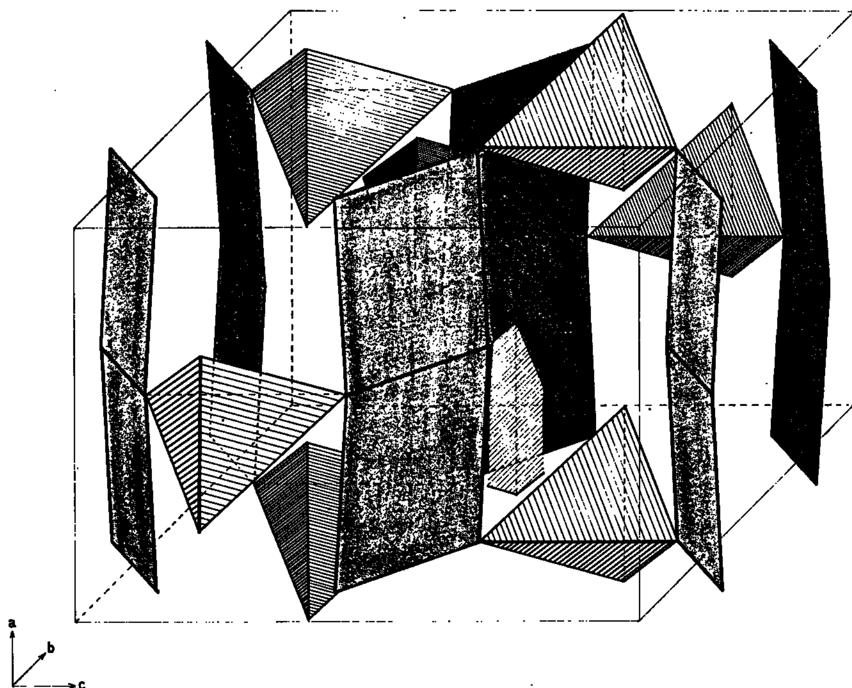


Fig. 2

Le calcul des intensités des taches non observées montre que celles-ci sont très faibles et inférieures aux intensités minimales dépouillées.

Le tableau ci-joint rassemble les différents paramètres atomiques ainsi que leurs écarts types. La figure 1 représente la projection de la structure suivant l'axe $\vec{a}$. Dans cette structure les atomes de cuivre sont placés au centre de plans carrés dont les sommets sont occupés par deux oxygènes et deux groupements OH. La distance $Cu—O_1$ est de 1,93 Å, Alors que Cu et OH sont distants de 1,95 Å. L'angle $\widehat{O_1 Cu OH}$ a pour valeur 98°44′.

Les atomes de chrome sont placés au centre de tétraèdres d'oxygènes distordus, la distance chrome-oxygène a pour valeur 1,63 Å lorsque l'oxygène est libre ($Cr—O_2$), alors que cette distance est égale à 1,81 Å ($Cr—O_1$)

lorsque l'oxygène est commun au tétraèdre CrO_4 et au plan carré $CuO_2(OH)_2$. Les différents angles de liaison ($\widehat{O_2CrO_2} = 107°42'$; $\widehat{O_1CrO_1} = 109°38'$; $\widehat{O_1CrO_2} = 109°52'$) s'écartent peu de l'angle théorique (109°28′) correspondant à l'hybridation d^3s du chrome.

La figure 2 schématise le mode d'enchaînement de cette structure. Le plan carré $CuO_2 (OH)_2$ possède deux arêtes (O_1—OH) communes avec deux autres groupements du même type, de sorte qu'il y a formation de chaînes $(Cu (OH) O)_n^{n-}$ qui se développent parallèlement à l'axe (100). Chaque groupement $CuO_2 (OH)_2$ échange deux sommets avec deux tétraèdres CrO_4, les oxygènes correspondant à ces sommets sont donc communs à deux plans carrés et un tétraèdre.

Le tétraèdre CrO_4 échange deux sommets avec les plans carrés $CuO_2 (OH)_2$. Cet ensemble de chaînes $[CuO (OH)]_n$ ainsi reliées entre elles par des tétraèdres chromates forme une trame bidimensionnelle $[Cu_2 (OH)_2CrO_4]_n$ perpendiculaire à l'axe [010]. Les deux autres oxygènes du groupement CrO_4 sont pratiquement libres, puisque distants de 2,61 Å du cuivre. La liaison correspondante (Cu—O_2) est donc très faible ; c'est cependant cette liaison qui assure, seule, la cohésion entre deux trames consécutives de la structure (*fig.* 1). Cette faible cohésion est probablement à l'origine de l'instabilité de β qui se convertit facilement en γ, dont la structure, très différente, fera l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 17 avril 1972.

(1) A. RIOU et A. LECERF, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1109.
(2) A. RIOU et A. LECERF, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 509.
(3) V. VAND, P. F. EILAND et R. PEPINSKY, *Acta Cryst.*, 10, 1957, p. 303.
(4) F. MOORE, *Acta Cryst.*, 16, 1963, p. 1169.
(5) C. T. PREWITT, *Fortran IV Full. Matrix Crystallographic Least Squares Program*, SFLS-5, 1966.

Laboratoire de Chimie minérale,
Département de Chimie et Métallurgie,
I. N. S. A. de Rennes
35.031-*Rennes-Cedex,*
Ille-et-Vilaine.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les phases* Tl_5SbO_5, $TlSbO_3$. Note (*)

de MM. Mahmoud Bouchama et Michel Tournoux, présentée par M. Georges Chaudron.

L'action du carbonate thalleux sur Sb_2O_5 a permis de préparer les phases Tl_5SbO_5 et $TlSbO_3$. La symétrie de Tl_5SbO_5 est orthorhombique $a = 10,74 \pm 0,01$ Å, $b = 11,78 \pm 0,01$ Å, $c = 13,58 \pm 0,01$ Å, $z = 8$ le groupe spatial est C *mc* 2_1 ou C 2 *cm*. $TlSbO_3$ est de symétrie rhomboédrique $a_{hex} = 5,31 \pm 0,01$ Å, $c_{hex} = 14,25 \pm 0,02$ Å, $z_{hex} = 4$. Les groupes spatiaux possibles sont P 31 *c* et P $\bar{3}$1 *c*.

Le système Tl-Sb-O a été en partie étudié par Schrewelius. Cet auteur a mis en évidence les phases $Tl_6Sb_{10}O_{27}$, $Tl_2Sb_2O_6$ et $TlSbO_3$ (1). Nous montrerons dans une prochaine Note que la formulation de la première de ces phases est en fait $Tl_3Sb_5O_{14}$.

Schrewelius a étudié la maille élémentaire de $TlSbO_3$ à partir d'un cristal de très mauvaise qualité et proposé pour cette phase une structure de type ilmenite. L'existence d'un tel type structural pour $TlSbO_3$ nous paraît assez peu vraisemblable en raison de l'importance du rayon ionique du thallium. Les paramètres de la maille élémentaire de symétrie R $\bar{3}$ proposée par cet auteur sont :

$$a_{hex} = 5,35 \text{ Å}, \qquad c_{hex} = 21,70 \text{ Å}, \qquad z_{hex} = 6.$$

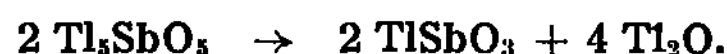
Nous avons étudié le système Tl_2O-Sb_2O_5 en portant à 650°C des mélanges de carbonate thalleux et d'oxyde Sb_2O_5 correspondant à des rapports molaires Tl_2CO_3/Sb_2O_5 compris entre 0 et 5. La durée du chauffage nécessaire à une réaction complète augmente lorsque le rapport Tl_2CO_3/Sb_2O_3 diminue; il est de 2 h pour un rapport de 5 et de 10 h pour un rapport 1.

Lorsqu'on opère en creuset fermé, les pertes par volatilité sont très peu importantes.

Les produits obtenus sont soumis à l'analyse chimique et à une étude cristallographique. Deux phases sont mises en évidence dans le domaine de composition étudié; l'une $TlSbO_3$ est incolore, l'autre Tl_5SbO_5 se présente sous forme de cristaux rouges.

Tl_5SbO_5 n'est pas hygroscopique, il est cependant sensible à l'hydrolyse par l'eau et les acides dilués. La stabilité thermique a été déterminée par thermogravimétrie sous vide et sous courant d'azote. Sous vide, la tempé-

rature de début de décomposition est de 300°C, elle s'effectue avec perte d'oxyde thalleux et formation de $TlSbO_3$ selon la réaction.



$$2\,Tl_5SbO_5 \rightarrow 2\,TlSbO_3 + 4\,Tl_2O.$$

$TlSbO_3$ est beaucoup plus stable thermiquement que Tl_5SbO_5; une perte de masse n'est constatée sous vide qu'à température supérieure à 710°C.

Sous azote, la décomposition thermique de Tl_5SbO_5 s'effectue de façon analogue et elle n'est décelable qu'à partir de 640°C.

La meilleure façon d'obtenir des monocristaux de Tl_5SbO_5 consiste à recuire à 670°C le produit obtenu à partir d'un rapport molaire Tl_2CO_3/Sb_2O_5 égal à 6. Ce produit contient outre Tl_5SbO_5 une phase noire très riche en thallium dont la composition n'a pas encore été déterminée.

L'étude d'un monocristal de Tl_5SbO_5 montre que la symétrie est orthorhombique

$$a = 10{,}74 \pm 0{,}01\ \text{Å},$$
$$b = 11{,}78 \pm 0{,}01\ \text{Å},$$
$$c = 13{,}58 \pm 0{,}01\ \text{Å}.$$

La densité mesurée $d = 9{,}36$ implique huit motifs Tl_5SbO_5 par maille élémentaire ($d_{th} = 9{,}41$).

Les conditions d'existence observées sont :

$$hkl:\quad h + k = 2n,$$
$$h0l:\quad l = 2n.$$

Des tests physiques (doubleur de fréquence et piézoélectricité) effectués au Centre National d'Études des Télécommunications, ont montré que Tl_5SbO_5 n'est pas centrosymétrique. Les groupes spatiaux possibles sont donc C $mc2_1$ et C $2cm$.

$TlSbO_3$ est insensible à l'hydrolyse.

Des cristaux de $TlSbO_3$ ont été obtenus par addition de Tl_2CO_3 à cette phase et chauffage pendant 48 heures à 450°C. Le carbonate thalleux est liquide à cette température, il joue vraisemblablement le rôle d'un solvant, son évaporation lente favorise la cristallisation. Les cristaux se présentent sous l'aspect de prismes hexagonaux développés selon l'axe c. La symétrie est rhomboédrique.

Les paramètres de la maille hexagonale correspondante sont :

$$a = 5{,}31 \pm 0{,}01\ \text{Å},$$
$$c = 14{,}25 \pm 0{,}02\ \text{Å}.$$

La densité mesurée $d = 6{,}99$ implique quatre motifs $TlSbO_3$ dans la maille hexagonale ($d_{th} = 7{,}13$).

On observe la condition d'existence

$$h h 2 \bar{h} l : \quad l = 2 n.$$

Par ailleurs, toutes les taches *hkil*, d'intensité forte ou moyenne, sont telles que si $h - k = 3 n$, $l = 2 n$. Ceci implique que tous les atomes lourds sont en positions particulières. Les groupes spatiaux possibles sont P 31 *c* et P $\bar{3}$1 *c*.

La maille élémentaire que nous avons déterminée diffère de celle mise en évidence par Schrewelius. Le paramètre *a* est sensiblement conservé alors que le paramètre *c*, que nous avons obtenu, est égal à 2/3 de celui donné par Schrewelius. Cet auteur n'avait d'ailleurs pas pu indicer toutes les raies du diagramme de poudre de $TlSbO_3$ à l'aide des paramètres qu'il suggérait [2].

Toutes nos tentatives pour préparer d'autres variétés allotropiques de $TlSbO_3$ se sont avérées vaines. L'étude structurale de cette phase est en cours.

(*) Séance du 24 avril 1972.

(1) SCHREWELIUS, *Struct. Rep.*, IX, 1943, p. 168.
(2) SCHREWELIUS, *Thèse*, Stockholm, 1943.

Laboratoire de Chimie minérale B,
U. E. R. de Chimie,
38, *boulevard Michelet,*
B. P. n° 1044,
44-*Nantes, Loire-Atlantique.*

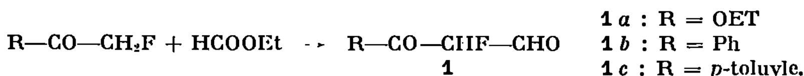
CHIMIE ORGANIQUE. — *α-fluoro α-formylcétones et ester : préparation et étude de quelques dérivés.* Note (*) de M. **Élias Elkik** et Mlle **Michèle Oudotte**, présentée par M. Henri Normant.

Cette Note décrit la préparation de formyl-fluorocétones et ester et de quelques-uns de leurs dérivés : esters d'énol de la fonction aldéhydique, esters α-fluoro β-hydroxylés aliphatiques, énamino-cétones et énamino-esters fluorés.

La formylation, par la méthode de Claisen, d'esters α-fluorés : R—CHF—COOEt avait été effectuée par Budesinsky [1] et Bergmann [2] pour R = H, et par l'un de nous [3] pour R = alkyle. Dans ce dernier cas, les formyl-esters obtenus ne sont pas énolisables. Cette réaction n'avait pas été étudiée avec les cétones α-fluorées. Dans le présent travail, nous avons entrepris l'étude du formyl-fluoracétate, dont quelques propriétés étaient déjà connues, et des formyl-fluoroacétophénones, simple et para-méthylée.

Les α-fluoro acétophénones ont été préparées par action du magnésien d'aryle correspondant sur le fluoracétate d'éthyle [4]. Pour $CH_3-C_6H_4-CO-CH_2F$, nous avons trouvé : $É_{12}$ 119-120°, RMN.H, δ_{CH_2F} : $5{,}26.10^{-6}$, J_{H-F} : 47 Hz (CCl_4 + TMS), RMN.F, Φ : 235.10^{-6}, J_{H-F} : 47 Hz (CCl_4 + $CFCl_3$).

La formylation a été effectuée par le formiate d'éthyle dans l'éther en présence d'éthylate de sodium :



Ces produits **1** sont instables en milieu acide, par contre leurs énolates de sodium sont facilement isolables, avec des rendements de l'ordre de 50 à 70 % (tableau I).

Tableau I

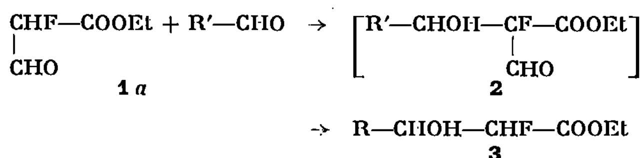
R—CO—CF=CHONa

R	RMN.H (a) δ (10⁻⁶)	RMN.H (a) J (Hz)	RMN.F (b) Φ (10⁻⁶)	RMN.F (b) J (Hz)
C_2H_5O	8,0	24,5	191	24
C_6H_5	8,2	22,5	177	24
p-CH_3—C_6H_4	8,2	22,5	177	24

(a) Spectre dans D_2O + $(CH_3)_3Si(CH_2)_3SO_3Na$, référence interne.
(b) Spectre dans DMF + $CFCl_3$, référence interne.

Les réactions que nous avons étudiées avec ces formyl-cétones ou ester ont toujours été effectuées sur l'énolate de sodium.

A. Hydroxyalcoylation de **1** *a*. — L'action d'un aldéhyde aliphatique sur l'ester **1** *a*, en milieu aqueux alcalin, fournit un ester α-fluoro β-hydroxylé **3**. Le produit d'aldolisation **2**, intermédiaire de cette réaction, n'est pas isolable dans ces conditions expérimentales. Il perd CO (retro-Claisen) et fournit l'ester **3** :



Ces fluorhydrines **3**, produits primaires de la condensation de Darzens entre un aldéhyde et le fluoracétate d'éthyle, avaient pu être isolées dans le cas des aldéhydes aromatiques [5], mais pas avec les aldéhydes aliphatiques qui conduisent toujours à l'ester fluoroacrylique [6]. Leurs constantes et signaux caractéristiques en RMN (H et F) sont groupés dans le tableau II. Ces fluorhydrines se présentent comme un mélange des deux diastéréoisomères, facilement discernables en RMN, mais auxquelles il ne nous est pas encore possible d'attribuer une configuration précise. Nous avons appelé X l'isomère dont le signal du fluor apparaît au champ le plus fort (et Y l'autre). C'est aussi celui dont la constante de couplage $^3J_{H-F}$ est la plus grande. Comme la concentration de X est différente de celle de Y, il est facile de distinguer ces isomères en RMN du proton. Si on désigne par Φ (X) et Φ (Y) les déplacements chimiques du fluor dans X et Y, et par δ (X) et δ (Y) ceux du proton porté par le même carbone, on voit que, dans cette convention, Φ (X) — Φ (Y) est toujours positif, mais qu'il n'en est pas de même de δ (X) — δ (Y) (tableau II).

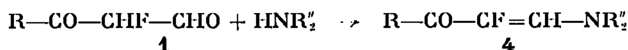
Tableau II

R'—CHOH—CHF—COOEt
(β) (α)

R'	É/mm Hg	RMN.H δ_{H_α} [a]		$J_{H_\alpha-F}$		RMN.F Φ [b]		$J_{H_\alpha-F}$		$J_{H_\beta-F}$	
		X	Y	X	Y	X	Y	X	Y	X	Y
H	75-80/1	5	–	48,5	–	202	–	49	–	26	–
CH_3	60-66/1	4,78	4,85	48,5	49	210	204	48	49	24	21
C_2H_5	60-65/0,2	4,88	4,88	48,5	48,5	212	203	48	48	26	20
$(CH_3)_2CH$	62-70/0,5	5,02	4,89	48,0	48,5	212	199	49	48	28	17

[a] Solvant CD_3COCD_3 + TMS, δ en 10^{-6}, J en Hz.
[b] Solvant CD_3COCD_3 + $CFCl_3$, Φ en 10^{-6}, J en Hz.

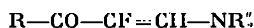
B. ACTION DES AMINES SECONDAIRES SUR 1. — Sous leur forme énolate de sodium, les formyl-cétones ou ester 1 réagissent sur les chlorhydrates d'amines secondaires pour donner les énamino-cétones ou énamino-esters fluorés correspondants. Les amines utilisées sont la diméthylamine et la pipéridine. Ces réactions ont été faites sur le produit brut de la formylation, et les rendements, calculés par rapport au fluoracétate ou aux fluoroacétophénones de départ, sont de l'ordre de 25 à 45 %. A notre connaissance, aucune énamino-cétone (ou ester) fluorée de ce type n'avait été décrite dans la littérature (tableau III).



$$\underset{\mathbf{1}}{R—CO—CHF—CHO} + HNR''_2 \rightarrow \underset{\mathbf{4}}{R—CO—CF=CH—NR''_2}$$

4 *a* : R = OEt, $NR''_2 = N(CH_3)_2$ **4** *d* : R = OEt, $NR''_2 = N(CH_2)_5$
4 *b* : R = Ph, »   **4** *e* : R = Ph, » »
4 *c* : R = *p*-Me—C_6H_4, $NR''_2 = N(CH_3)_2$ **4** *f* : R = *p*-Me—C_6H_4, » »

TABLEAU III

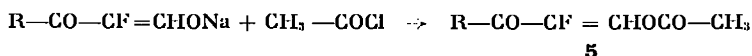


$$R—CO—CF=CH—NR''_2$$

Énamine	É/mm Hg ou (F)	RMN. H (^{a}) δ_H	RMN. H (^{a}) J_{H-F}	RMN. F (^{b}) Φ	RMN. F (^{b}) J_{H-F}
4 *a*	$75/_{0,15}$	6,65	28,5	175	28
4 *d*	$115\text{-}117/_{0,5}$	6,60	29	170	28
4 *b*	$127\text{-}133/_{0,1}$ (42)	6,75	28,5	168	28
4 *e*	(88)	6,74	29,5	166	29
4 *c*	$136\text{-}138/_{0,1}$ (59)	0,73	28,5	168	28
4 *f*	(88)	6,73	29,5	164	29

(^{a}) Solvant CD_3COCD_3 + TMS, δ en 10^{-6}, J en Hz (H vinylique, ainsi qu'au tableau I).
(^{b}) » » + $CFCl_3$, Φ en 10^{-6}, J, en Hz.

C. ACTION DU CHLORURE D'ACÉTYLE. — Cette réaction a été effectuée sur les énolates de 1 *a* et 1 *b* dans l'éther, à température ordinaire. Elle fournit uniquement les esters d'énol de la fonction aldéhydique :



$$R—CO—CF=CHONa + CH_3—COCl \rightarrow \underset{\mathbf{5}}{R—CO—CF = CHOCO—CH_3}$$

5 *a* : R = OEt,   **5** *b* : R = Ph.

Ces esters d'énol ont été identifiés par leurs spectres de RMN :

5 *a* : $\delta_{=CH}$: 7,83, J_{H-F} : 19; Φ = 143, J_{H-F} : 19 (CCl_4);
5 *b* : $\delta_{=CH}$: 7,8 J_{H-F} : 20; Φ : 139, J_{H-F} : 20 (CCl_4).

En plus de ces réactions, nous avons commencé l'étude de l'alkylation des énolates **1**.

Une étude plus approfondie des précédentes réactions est en cours.

(*) Séance du 17 avril 1972.

(1) Z. BUDESINSKY, V. JELINEK et J. PRINKRYL, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 27, 1962, p. 2550.

(2) E. D. BERGMANN, I. SHAHAK et I. GRUENWALD, *J. Chem. Soc.*, (C), 1964, p. 2206.

(3) E. ELKIK, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2254.

(4) E. ELKIK et H. ASSADI-FAR, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 991.

(5) E. ELKIK et Mme C. FRANCESCH, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1022.

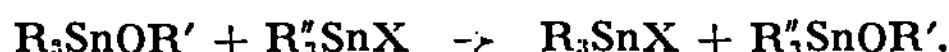
(6) E. ELKIK et M. LE BLANC, Résultats non publiés.

Laboratoire de Chimie
de l'École Normale Supérieure,
Laboratoire de Réactions sélectives,
associé au C. N. R. S.,
24, rue Lhomond,
75-Paris, 5e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle voie d'accès aux alcoxytriorganoétains.* Note (*) de MM. **Joel Pijselman** et **Michel Pereyre**, présentée par M. Henri Normant.

Des alcoxytriorganoétains, de préparation difficile par les méthodes habituelles, sont obtenus par échange entre les halogénures organostanniques et d'autres alcoxytriorganoétains. Cette nouvelle méthode a été appliquée avec succès, aux alcoxytriméthylétains et à une série de méthoxydiméthylphénylétains substitués.

Nous avons mis en évidence une réaction d'échange entre les alcoxyétains et les halogénures organostanniques qui permet de synthétiser avec d'excellents rendements une série d'alcoxyétains d'accès difficile et dont la plupart n'avaient pas encore été décrits [(1) à (4)] :



$$R_3SnOR' + R''_3SnX \rightarrow R_3SnX + R''_3SnOR'.$$

Dans les cas envisagés (synthèse d'alcoxytriméthylétains et d'une série de méthoxydiméthylphénylétains substitués), les réactions sont complètes et exothermiques. Les principaux avantages de la méthode sont liés à la rapidité de l'opération et à la possibilité de récupération des nouveaux alcoxytriorganoétains, sensibles à la chaleur et l'humidité, avec un minimum de manipulation. D'autre part, cette méthode permet d'obtenir les composés désirés à partir des halogénures organostanniques correspondants en évitant l'emploi d'alcoolate métallique fortement basique. Ce type d'échange peut être rapproché de l'action des dialcoxyétains sur les dihalogénures organostanniques qui conduit aux composés du type $R''_2SnX(OR')$ (4) et surtout de la réaction d'échange des alcoxygermanes avec les halogénures organogermaniés (5).

Les *alcoxytriméthylétains* sont synthétisés par échange entre le bromure de triméthylétain et les alcoxytributylétains facilement obtenus par les méthodes habituelles (6) :

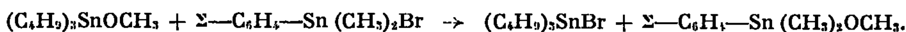


$$(C_4H_9)_3SnOR' + (CH_3)_3SnBr \rightarrow (C_4H_9)_3SnBr + (CH_3)_3SnOR'.$$

Les essais ont été réalisés pour $R' = CH_3$, C_2H_5, n-C_3H_7, i-C_3H_7 et t-C_4H_9. Le méthoxytriméthylétain cristallise dans le milieu; les autres dérivés, composants les plus volatils des mélanges réactionnels, sont obtenus par distillation.

R'	Rdt %	É (°C/mmHg)	Infrarouge ν_a (SnOC) (cm⁻¹)	RMN $(C\underline{H}_3)_3Sn$— 10^{-6} (CCl_4)	RMN —O—C—$\underline{H}$ 10^{-6} (CCl_4)
CH_3......	75		1035 (nujol)	0,36	3,45 (singulet)
C_2H_5.....	80	133-135/760	1050-1095 (CCl_4)	0,34	3,58 (quadruplet)
i-C_3H_7...	73	124-125/760	975 (CCl_4)	0,39	3,90 (septuplet)
n-C_3H_7...	60	58- 60/20	1065 (CCl_4)	0,43	3,51 (triplet)
t-C_4H_9....	68	118-122/760	960 (CCl_4)	0,40	—

Les *méthoxydiméthylphénylétains substitués*, nécessaires pour d'autres études [7], sont obtenus, selon



$$(C_4H_9)_3SnOCH_3 + \Sigma\text{—}C_6H_4\text{—}Sn(CH_3)_2Br \rightarrow (C_4H_9)_3SnBr + \Sigma\text{—}C_6H_4\text{—}Sn(CH_3)_2OCH_3.$$

Les bromures de diméthylphénylétains substitués sont synthétisés par action du brome sur les composés $(\Sigma\text{-}C_6H_4)_2Sn(CH_3)_2$ [8]; ces derniers sont obtenus par voie magnésienne à partir du dichlorure de diméthylétain (rendement global : 80-90 %).

Dès le mélange des réactifs, un échauffement du milieu se produit; après refroidissement, on ajoute une petite quantité de pentane qui facilite la précipitation du méthoxydiméthylphénylétain substitué, que l'on filtre rapidement sous atmosphère de gaz inerte.

			Infrarouge ν_a (SnOC)	RMN	
Σ	Rdt %	É (°C/mm Hg)	(cm⁻¹) (CCl₄)	$(C\underline{H}_3)_2Sn\langle$ 10^{-6} (CCl₄)	—OC$\underline{H}_3$ 10^{-6} (CCl₄)
p-Cl	83	–	1064	0,59	3,39
p-F	88	86-90/$_{0,3}$	1070	0,54	3,41
H	85	70-75/$_{0,15}$	1070	0,52	3,50
p-CH_3	70	–	1065	0,48	3,38
p-OCH_3	55	–	1035	0,46	3,38

Ces alcoxyétains présentent des températures de fusion peu franches (décomposition) et sont instables à l'humidité. Pour Σ = H ou *p*-F, nous avons pu, cependant, les obtenir par distillation sous vide.

Il semble que les possibilités d'autoassociation, tant des alcoxytriméthylétains que des méthoxydiméthylphénylétains substitués, soient responsables des déplacements d'équilibre dans le sens observé.

(*) Séance du 17 avril 1972.

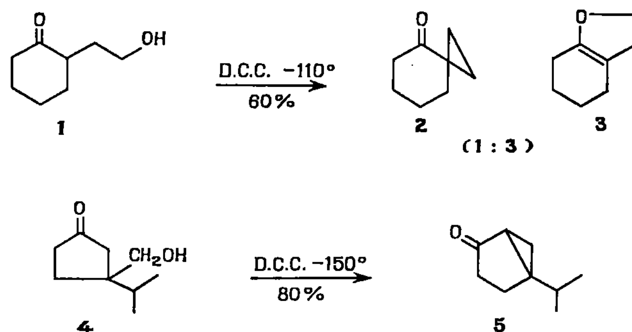
(1) E. AMBERGER et M. KULA, *Chem. Ber.*, 96, 1963, p. 2562.
(2) E. AMBERGER, M. KULA et J. LORBERTH, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 3, 1964, p. 138.
(3) J. LORBERTH et M. KULA, *Chem. Ber.*, 97, 1964, p. 3444.
(4) A. J. BLOODWORTH et A. G. DAVIES, *Organotin Compounds*, 1, (éd. A. K. SAWYER), Dekker, New-York, 1971, p. 154-155.
(5) M. MASSOL, J. SATGE, P. RIVIERE et J. BARRAU, *J. Organometal Chem.*, 22, 1970, p. 599.
(6) J. MENDELSOHN, A. MARCHAND et J. VALADE, *J. Organometal Chem.*, 6, 1966, p. 25, et références citées.
(7) J. PIJSELMAN et M. PEREYRE, *J. Organometal Chem.* (à paraître).
(8) J. TOPART, Mémoire Licence, Université Libre de Bruxelles, 1968.

Laboratoire de Chimie organique
et Laboratoire de Chimie
des Composés organiques du Silicium
et de l'étain,
associé au C. N. R. S.,
Université de Bordeaux I,
351, cours de la Libération,
33-Talence, Gironde.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Déshydratation intramoléculaire de β ou γ-hydroxyesters et de β-hydroxylactones par le dicyclohexylcarbodiimide et le diphénylcarbodiimide.* Note (*) de MM. **Christian Alexandre** et **Francis Rouessac**, présentée par M. Henri Normant.

Quelques hydroxyesters et hydroxylactones sont préparés en vue d'étudier leur deshydratation par le dicyclohexylcarbodiimide ou le diphénylcarbodiimide. Selon la structure du produit de départ, on observe la formation d'un produit unique ou de mélanges d'isomères. La méthode employée s'avère remarquable pour obtenir les α-méthylène-lactones.

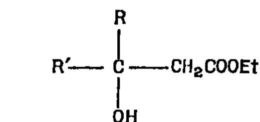
Dans de précédents travaux [(1), (2), (3)] nous avions décrit l'emploi du dicyclohexylcarbodiimide (DCC) (1) pour préparer les cétones α-éthyléniques ou α-cyclopropaniques par déshydratation intramoléculaire des β ou γ-cétols. L'intérêt principal de la méthode réside dans les conditions de neutralité du milieu réactionnel, ce qui avait déterminé le choix de ce réactif dans l'unique exemple rapporté par ailleurs (4). Un examen critique de ce mode de déshydratation fait apparaître cependant une limitation lorsqu'il s'agit de γ-cétols pouvant donner lieu à un composé dihydrofurannique, accompagnant l'α-cyclopropylcétone attendue. Ainsi **1** conduit à un mélange de **2** et de **3** alors que **4** réunit les meilleures conditions pour donner uniquement **5**, cétone sabinique (3).



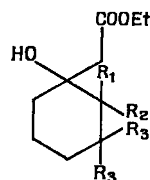
Le mécanisme proposé pour cette réaction (2) faisant intervenir un transfert d'hydrogène mobile, nous avons examiné l'emploi de cette méthode pour les esters et lactones, ce qui nous a conduits aux résultats rapportés ci-dessous :

β-hydroxyesters. — La réaction de Reformatsky appliquée à quelques composés simples nous a conduits aux hydroxyesters **6** à **11**, déjà décrits.

Traités par le DCC dans l'éther ou le benzène comme solvant, suivant le mode opératoire antérieurement décrit ([2]) **6** conduit quantitativement au *trans*-cinnamate d'éthyle et **7** au mélange en quantités égales (Rdt 75 %) de *cis* et *trans*-geranate d'éthyle.



R = H	R' = C_6H_5	**6**
R = CH_3	R' = $(CH_2)_2CH{=}C(CH_3)_2$	**7**

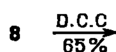


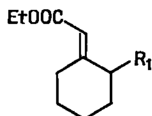
R_1	R_2	R_3	
H	H	H	**8**
CH_3	H	H	**8** ([6])
CH_3	CH_3	H	**10** ([7])
H	H	CH_3	**11** ([8])

Les hydroxyesters **8-11** de structures très voisines ont été choisis pour mettre en évidence si possible, le rôle joué par des substituants plus ou moins proches de l'hydroxyle. De plus, la déshydratation de l'ester **11** avait donné lieu à des travaux récents, se rapportant à la synthèse du sex-attractant du *boll weevil* [([9]), ([10])], le rendement en isomères conjugués utiles pour la suite de cette synthèse étant de 25 % seulement ([11]).

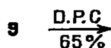
Par action du DCC ou du DPC [diphénylcarbodiimide ([12])], **8** conduit au seul cyclohexylidène acétate d'éthyle, **12**, avec un rendement de 65 %, contrairement aux autres méthodes de déshydratation qui donnent également l'ester déconjugué ([13]).

De même **9** (DPC, Rdt 65 %) conduit au *E*-méthyl-2 cyclohexylidène acétate d'éthyle **13** dont la structure est confirmée par le spectre de RMN identique à celui décrit par Hauth et coll. ([11]).

8 



12 R_1 = H

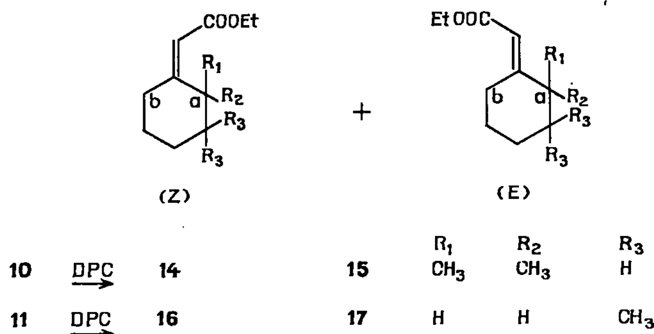
9 

13 R_1 = CH_3

10 dans les mêmes conditions (DPC) donne (Rdt 60 %) un mélange en proportions égales des *Z* et *E*-diméthyl-2.2 cyclohexylidène acétate d'éthyle **14** et **15**.

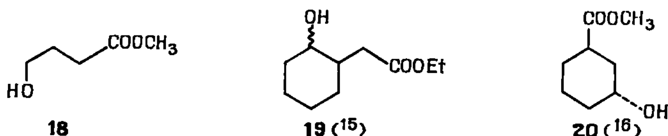
11 donne (DCC, Rdt 65 %) un mélange des *Z* et *E*-diméthyl-3.3 cyclohexylidène acétate d'éthyle **16** et **17** (rapport 1 : 2) comme en témoigne

en RMN (CCl_4) la position des groupements CH_2 (*a* et *b*) (**16**, ***a*** : singulet à 2,60.10^{-6}, *b* : multiplet 1,8 à 2,2.10^{-6}; **17**, ***a*** : singulet à 1,94.10^{-6}, *b* : triplet à 2,75.10^{-6}; J = 7 c/s).

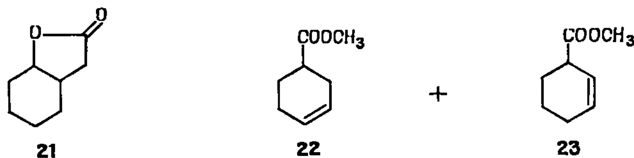


En conclusion de ces exemples, on note que la méthode utilisée ne donne pas lieu à la formation d'isomères déconjugués, qui se rencontrent habituellement lorsqu'on emploie d'autres réactifs [(11), (13), (14)]; d'autre part, le rôle joué par les substituants dans l'orientation de la réaction ne peut pas être défini, les résultats étant assez variables du fait que cette réaction nécessite un reflux assez long dans le benzène d'où un risque d'isomérisation subséquent.

γ-HYDROXYESTERS. — A la différence des γ-hydroxycétones [(1), (2), (3)] les composés **18** à **20** n'ont jamais conduit à des esters α-cyclopropaniques.

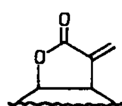
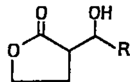


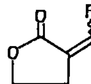
18 par un chauffage prolongé à la γ-butyrolactone; **19** à la lactone, **21** (15) et **20** aux esters **22** et **23** (16).



β-HYDROXYLACTONES. — La déshydratation des α-hydroxyméthylbutyrolactones en α-méthylènebutyrolactones a été peu étudiée en regard de celle des α-hydroxyméthylènecyclanones. Étant donné que de nombreux

sesquiterpènes possèdent l'enchaînement d'atomes **24** ([17]) dont la présence confère à ces composés une activité cytotoxique [agents antitumoraux ([18])], le comportement des deux hydroxylactones **25** et **26** a été examiné en présence de DCC.

D.C.C.
Rdt %


24	**25** R = H	60	**27**
	26 R = CH_3	71	**28**

25 conduit à **27** et **26** à **28** présente sous les deux formes isomères dues à la position du groupement méthyle et que nous n'avons pu séparer en CPV comme en témoigne l'examen des spectres de RMN dans CCl_4, CH_3 *cis*, $\delta = 2{,}1.10^{-6}$, CH_3 *trans* $\delta = 1{,}85.10^{-6}$, rapport 7 : 3).

Il apparaît donc que les carbodiimides utilisés permettent d'étendre aux β-hydroxyesters et aux α-hydroxyméthyllactones les résultats antérieurs obtenus avec les β-hydroxycétones.

(*) Séance du 17 avril 1972.
([1]) C. ALEXANDRE et F. ROUESSAC, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 1011.
([2]) C. ALEXANDTE et F. ROUESSAC, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 1837.
([3]) C. ALEXANDRE et F. ROUESSAC, *Bull. Soc. Chim. Japan*, 1972 (sous presse).
([4]) Produit présent dans les principaux catalogues.
([5]) E. COREY, N. ANDERSEN, R. CARLSON, J. PAUST, E. VEDEJS, I. VLATTAS et R. WINTER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1908, p. 3245.
([6]) C. CHUANG, J. CHU et Y. KAO, *Chem. Ber.*, 73, 1940, p. 1347.
([7]) P. ADAMSON, A. MARLOW et J. SIMONSEN, *J. Chem. Soc.*, 1938, p. 774.
([8]) C. VODOZ et H. SCHINZ, *Helv. Chim. Acta*, 33, 1950, p. 1040.
([9]) J. TUMLINSON, R. GUELDNER, D. HARDEE, A. THOMPSON, P. HEDIN et J. MINYARD, *J. Org. Chem.*, 36, 1971, p. 2616.
([10]) J. BABLER et T. MORTELL, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 669.
([11]) C. DAESSLE et H. SCHINZ, *Helv. Chim. Acta*, 39, 1954, p. 2118.
([12]) T. CAMPBELL et J. MONAGLE, *Organic Syntheses*, J. Wiley, 43, p. 31.
([13]) G. DAUBEN et P. HANCE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 3352.
([14]) H. HAUTH, D. STAUFF-ACHER, P. NIKLAUS et A. MELERA, *Helv. Chim. Acta*, 48, 1965, p. 1087.
([15]) H. HOUSE, H. BADAD, R. TOOTHILL et A. NOLTES, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 4141.
([16]) W. BAILEY et R. BAYLOUNY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 2126.
([17]) *Tables internationales de constantes sélectionnées*, t. 15 (*Sesquiterpénoïdes*, G. OURISSON), Pergamon Press, 1966.
([18]) S. KUPCHAN, M. EAKIN et A. THOMAS, *J. Medicinal Chem.*, 14, 1971, p. 1147; E. ALI, P. GHOSH-DASTIDAR, S. PAKRASHI, L. DURHAM et A. DUFFIELD, *Tetrahedron*, 28, 1972, p. 2285.

Laboratoire de Synthèse organique,
Centre Universitaire du Mans,
route de Laval,
72-Le Mans, Sarthe.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la nature des isomères formés dans la décomposition thermique de certains photooxydes méso d'anthracènes disubstitués en méso.* Note (*) de MM. **Jean Rigaudy**, **Michel Moreau** et **Nguyen Kim Cuong**, présentée par M. Henri Normant.

Les photooxydes anthracéniques *méso* qui ne sont pas diarylés en *méso* peuvent s'isomériser partiellement au reflux de divers solvants en composés de deux types, les benzocyclobutènes **7** et les acétals bicycliques **8**; **5** *a* fournit ainsi **7** *a* tandis que **5** *b* conduit au mélange des isomères **7** *b* et **8** *b*. Les structures de ces isomères sont établies de manière non ambiguë.

Il était connu que la dissociation thermique des *méso*-photooxydes anthracéniques en oxygène et hydrocarbure correspondant n'est pratiquement totale que chez ceux qui portent deux aryles en *méso*; elle se trouve fortement réduite lorsqu'il n'y en a plus qu'un et devient presque inexistante dans les autres cas ([1]). Selon les observations faites par P. F. Southern et W. A. Waters ([2]) sur les photooxydes de méthyl-9 phényl-10, **5** *a*, et de diméthyl-9.10 anthracène, **5** *b*, il est probable qu'il se produit alors une homolyse du pont peroxyde conduisant au diradical **6**; le passage par **6** expliquerait la formation de produits de dégradation tels que l'anthraquinone, et d'isomères auxquels les précédents auteurs avaient attribué la constitution **8**. Récemment, nous avons brièvement indiqué ([3]) que les isomères décrits devaient posséder la constitution **7**, mais que le mode d'isomérisation supposé pouvait aussi être observé. Nous en apportons maintenant la confirmation.

Les deux photooxydes, **5** *a* et **5** *b* (0,2 g) étaient soumis à des reflux d'une durée suffisante pour les décomposer totalement, dans divers solvants (20 cm^3), sous atmosphère d'azote, et les mélanges résultants résolus par C. C. M. sur gel de silice « Merck GF 254 ». Les résultats des essais les plus significatifs [*cf.* ([2])] sont présentés dans le tableau, dans lequel les composés isolés sont rangés dans l'ordre d'élution par des mélanges benzène-cyclohexane.

Avec le photooxyde dissymétrique **5** *a*, un seul isomère ($C_{21}H_{16}O_2$) était isolé; ses caractéristiques physiques [F_{inst} 122-123°C (éthanol) ; ultraviolet (éther), λ_{max} nm (log ε) : 273 (3,57), 267 (3,50), 261 (3,33)] s'accordent avec celles du produit décrit par nos prédécesseurs ([2]), mais son spectre de RMN [dans $CDCl_3$, avec $\delta_{TMS} = 0$: 3 H du CH_3 (*s*) à $1,37.10^{-6}$; 4 H du noyau dioxygéné (*s*) à $6,9.10^{-6}$; 9 H aromatiques (*m*) de 7,36 à $7,57.10^{-6}$] est en faveur de la structure **7** *a*.

Dans le cas du photooxyde diméthylé **5** *b*, deux isomères ($C_{16}H_{14}O_2$) étaient séparés dans les fractions les plus facilement éluées. Le premier, F_{inst} 182°C (éthanol) [ultraviolet (éther), λ_{max} nm (log ε) : 272 (3,60), 265 (3,51), 260 (3,30)] correspond au composé précédemment décrit ([2])

TABLEAU

Résultats des essais de décomposition des photooxydes **5** *a et* **5** *b*

Photooxyde étudié	Solvant (É, °C)	Durée de chauffage (h)	Rendements en composés isolés (%) 1	7	8	9	10
5 *a*.	Éthylbenzène (136)..........	3	40	21	–	4,3	4
	Chlorobenzène (132)..........	12	41	33	–	–	3
	o-dichlorobenzène (180).......	3	40	37	–	7	–
5 *b*.	Chlorobenzène (132)..........	12	0	5	26	8	9
	o-dichlorobenzène (180).......	3	0	21	5	25	18

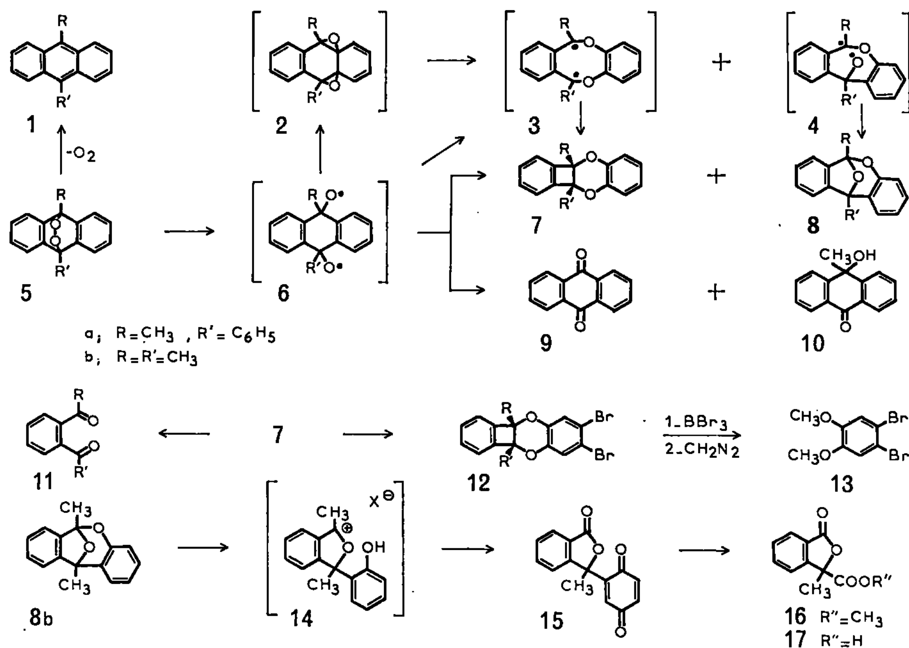
mais son spectre de RMN où les deux méthyles se révèlent identiquement situés [dans $CDCl_3$, avec $\delta_{TMS} = 0$: 6 H des 2 CH_3 (*s*) à $1{,}85.10^{-6}$; 4 H du noyau dioxygéné (*s*) à $6{,}87.10^{-6}$; 4 H du noyau benzocyclobuténique (*s*) à $7{,}32.10^{-6}$] ne peut s'interpréter que par une structure hautement symétrique, telle que **7** *b*. Le second isomère, F_{inst} 105°C (éthanol) [ultraviolet (éther) λ_{max} nm (log ε) : 286 (3,55), 278 (3,54)], ne présente pas d'OH ni de C=O en infrarouge et son spectre de RMN traduit une constitution dissymétrique, comme l'est **8** *b* [dans $CDCl_3$, avec $\delta_{TMS} = 0$: 3 H d'un CH_3 (*s*) à $2{,}08.10^{-6}$; 3 H de l'autre CH_3 (*s*) à $2{,}12.10^{-6}$; 8 H aromatiques (*m*) de 6,7 à $7{,}6.10^{-6}$].

Pour ce qui est des preuves chimiques, délicates à obtenir, on remarque que les structures **7** *a* et **7** *b* attribuées aux composés F 122 et 182°C rendent mieux compte que celles du type **8** des résultats de l'oxydation par CrO_3 dans l'acide acétique qui fournit dans le premier cas de l'*o*-acétylbenzophénone **11** *a* (Rdt 78 %) [2] et dans le second de l'*o*-diacétylbenzène **11** *b* [4] (Rdt 52 %). En outre, nous avons pu confirmer la présence d'un noyau *ortho* dioxygéné en traitant les deux composés par du brome dans $CHCl_3$. Après une première substitution rapide, puis une seconde, plus lente, on aboutit à des dérivés dibromés de constitution **12** [**12** *a*, $C_{21}H_{14}O_2Br_2$, F_{inst} 126-127°C (méthanol) et **12** *b*, $C_{16}H_{12}O_2Br_2$, F_{inst} 228°C (méthanol)]. Lorsqu'on soumet ces derniers à une scission par BBr_3 dans le benzène suivie d'une méthylation au diazométhane, on isole en effet du dibromo-4.5 vératrole **13**, F_{inst} 92-93°C [5], en rendements élevés (88 % à partir de **12** *a* et 81 % à partir de **12** *b*).

Par ailleurs, la différence d'environ $0{,}5.10^{-6}$ qu'on constate en RMN entre les déplacements chimiques des protons des méthyles de **7** *a* et de **7** *b* révèle un effet de blindage du phényle adjacent dans le premier cas qu'on peut considérer comme la preuve d'une disposition *cis* des substituants.

Dans la ligne des essais précédents, il était indiqué de soumettre à l'oxydation chromique, le second isomère, F 105°C, de **5** *b*. Nous avons ainsi obtenu un nouveau composé en cristaux jaune d'or, F_{inst} 136°C (oxyde

d'isopropyle), de formule $C_{15}H_{10}O_4$ (Rdt 67 %), dont les caractéristiques spectrales s'accordent avec la structure **15** [en infrarouge (dans KBr) $\nu_{C=O}$ (lactone) à 1770 cm^{-1} et $\nu_{C=O}$ (quinone) à 1660 cm^{-1}; ultraviolet (éther), λ_{max} nm (log ε) : 450 (1,40), 247 (4,35), 234 (4,35); en RMN dans $CDCl_3$, avec $\delta_{TMS} = 0$: 3 H du CH_3 (*s*) à $2,04.10^{-6}$; 2 H (*d*) à $6,73.10^{-6}$, 1 H à $7,07.10^{-6}$; 4 H aromatiques (*m*) de 7,4 à $8,0.10^{-6}$]. En oxydant



ultérieurement le phtalide **15**, cette fois par $KMnO_4$ dans l'acétone, on dégrade le noyau quinonique et, après méthylation au diazométhane, on peut isoler par chromatographie sur gel de silice un composé dont les constantes physiques sont identiques à celles données dans la littérature pour le phtalide-ester **16** ([6]) (Rdt 66 %) et que KOH méthylique saponifie en acide correspondant **17** également connu ([6]).

L'oxydation du second isomère du photooxyde **5** *b* en quinone-phtalide **15** se justifie aisément à partir de la structure **8** *b*, par la dégradation oxydante d'un intermédiaire ouvert, figuré par **14**, dont on peut prévoir la formation facile en milieu acide en raison du caractère acétalique du composé ([7]).

Les isomères des photooxydes **5** proviennent sans doute de réarrangements intramoléculaires des diradicaux **6**. Leur formation à partir de ces derniers peut s'expliquer, soit par une simple migration d'un noyau latéral qui conduirait aux acétals bicycliques, tels que **8** *b*, par l'intermédiaire des diradicaux **4** ([2]), soit par une double migration du même noyau qui

aboutirait aux benzoeyelobutènes **7** du fait de la cyclisation des diradicaux **3**. Le déroulement de ces isomérisations reste hypothétique et, par analogie avec le réarrangement thermique des endoperoxydes des diènes alicycliques en bis-époxydes, il est tentant d'envisager comme intermédiaires instables les bis-époxydes **2** qui pourraient fournir les isomères par des transpositions concertées ou non.

L'examen du tableau révèle que le changement de solvant amène dans le cas de **5** *b*, une inversion des proportions respectives des isomères des deux types. Nous avons vérifié qu'après un reflux de 3 h dans l'*o*-dichlorobenzène l'acétal **8** *b* ne se trouvait pas notablement altéré et, qu'en tout cas, il ne donnait pas naissance à l'autre isomère, **7** *b*. On peut y voir la preuve que les deux types d'isomères proviennent d'un même intermédiaire dont l'évolution dépend des conditions de la thermolyse.

(*) Séance du 24 avril 1972.

(1) A. ÉTIENNE, dans *Traité de Chimie organique* de V. GRIGNARD, Masson, Paris, XVII (II), 1949, p. 1299.
(2) P. F. SOUTHERN et W. A. WATERS, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 4340.
(3) J. RIGAUDY et J. J. BASSELIER, *Pure and Applied Chem.*, Supp. 23e Congrès IUPAC (Boston), 1, 1971, p. 383.
(4) W. WINKLER, *Chem. Ber.*, 81, 1948, p. 256.
(5) T. G. H. JONES et R. ROBINSON, *J. Chem. Soc.*, 111, 1917, p. 903.
(6) M. N. KOLOSOV, A. I. GUREVITCH et YU. B. SHVETSOV, *Izv. Akad. Nauk, S. S. S. R., Otd. Khim. Nauk*, 1963, p. 701.
(7) J. RIGAUDY et C. BRELIÈRE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 1390.

E. R. A. n° 170,
Laboratoire de Recherches organiques
de l'E. S. P. C. I.
cl de l'Université de Paris VI,
10, *rue Vauquelin,*
75-*Paris,* 5e.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution à l'étude des spectres de vibrations et des spectres électroniques de trois dibenzanthracènes.* Note (*) de Mme **Odette Périn-Roussel**, MM. **Pierre Jacquignon**, **Bernard Saperas** et **Pierre Viallet**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans le cadre d'une étude spectroscopique de diverses familles d'hydrocarbures cancérogènes isomères, nous avons enregistré les spectres infrarouge, Raman et électroniques de trois dibenzanthracènes, le 1,2 : 3,4-dibenzanthracène (produit « Koch-Light »), le 1,2 : 5,6-dibenzanthracène et le 1,2 : 7,8-dibenzanthracène préparé au laboratoire Buu-Hoï, d'après la méthode indiquée par Cook (1).

A notre connaissance, seuls les spectres électroniques, absorption, fluorescence, phosphorescence, des deux premiers de ces composés ont été étudiés par divers auteurs [(2) à (6)]. Leur spectre infrarouge a été aussi communiqué (7).

Nous avons enregistré les spectres de fluorescence à la température de l'azote liquide, suivant la méthode de Shpol'skii (8), dans le *n*-hexane.

Les spectres Raman ont été enregistrés en phase solide et en solution dans le chloroforme pour rechercher les vibrations totalement symétriques.

La technique du pastillage dans le bromure de potassium a été utilisée pour l'absorption infrarouge.

Le nombres d'ondes correspondant à la transition $0 \to 0$ des spectres de fluorescence sont respectivement de 26 795 cm^{-1} pour le 1,2 : 3,4-dibenzanthracène, 25 445 cm^{-1} pour le 1,2 : 5,6-dibenzanthracène [en bon accord avec les résultats de Shpol'skii (3) : 25 442 cm^{-1}], et enfin 25 471 cm^{-1} pour le 1,2 : 7,8-dibenzanthracène.

Les figures 1, 2 et 3 représentent les spectres infrarouge, Raman et de fluorescence des trois dibenzanthracènes.

Les valeurs des niveaux énergétiques vibrationnels, exprimés en cm^{-1}, des différents pics, résultent d'une valeur moyenne calculée à partir de plusieurs spectres.

Les tableaux I, II et III sont relatifs aux spectres Raman et aux spectres de fluorescence. On a relevé les longueurs d'onde de chaque pic ou épaulement en donnant leur correspondance en cm^{-1}, et leur différence énergétique par rapport à la transition $0 \to 0$. Enfin, nous avons essayé d'attribuer

toutes les fréquences trouvées à partir des vibrations totalement symétriques, qui sont les plus probables, où à partir de leurs combinaisons les plus simples.

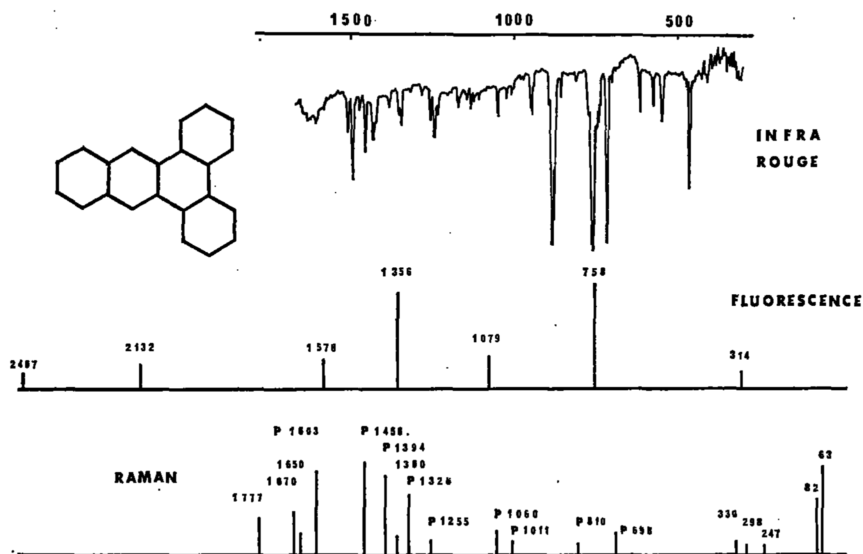


Fig. 1

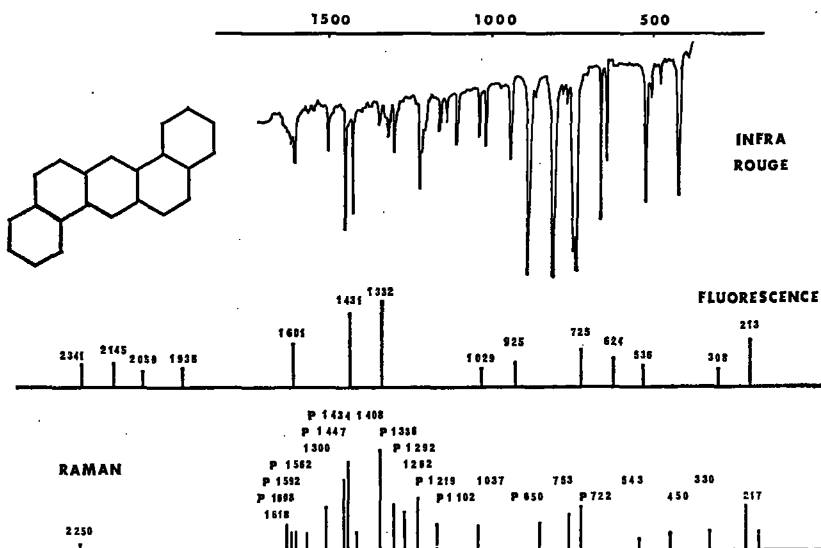


Fig. 2

	Å	cm⁻¹		Analyse vibrationnelle
TABLEAU I 1,2 : 3,4-DBA	2 733	26 795	0-0	–
	3 776	26 481	314	330
	3 841	26 037	758	698 + 63 ou $\frac{810+698}{2}$
	3 889	25 716	1 079	1011 + 63 ou 1060
	3 931	25 439	1 356	1360 ou 1060 + 298
	3 966	25 217	1 478	1603
	4 055	24 663	2 132	1326 + 810 ou 2 × 1060
	4 114	24 308	2 487	2 × 1255 ou 2 × 1060 + 330
	4 152	24 086	2 709	2 × 1360
	4 191	23 860	2 935	1326 + 1603
TABLEAU II 1,2 : 5,6-DBA	3 930	25 445	0-0	–
	3 963	25 232	213	217
	3 978	25 137	308	330
	4 015	24 909	536	543
	4 029	24 818	627	180 + 450
	4 045	24 720	725	722
	4 078	24 520	925	722 + 217
	4 096	24 416	1 029	1037
	4 147	24 113	1 332	1336
	4 164	24 014	1 431	1431
	4 194	23 844	1 601	1608
	4 254	23 507	1 938	1608 + 330
	4 292	23 300	2 145	1608 + 543
	4 328	23 104	2 341	1608 + 722
	4 388	22 787	2 658	1608 + 1037
	4 412	22 665	2 780	1608 + 1162
	4 441	22 516	2 929	1608 + 1336
	4 461	22 416	3 029	1608 + 1434
	4 498	22 229	3 216	2 × 1608
TABLEAU III 1,2 : 7,8-DBA	3 926	25 471	0-0	–
	3 966	25 212	259	–
	3 992	25 050	421	123 + 308
	4 039	24 757	714	716
	4 059	24 635	836	716 + 123
	4 089	24 456	1 015	715 + 308
	4 139	24 161	1 310	1310
	4 160	24 041	1 430	2 × 716
	4 190	23 866	1 605	1608
	4 277	23 380	2 091	2 × 1048
	4 312	23 190	2 281	1608 + 716
	4 429	22 577	2 894	4 × 716
	4 458	22 430	3 041	1608 + 2 × 716

De ces trois tentatives, la plus probante est l'analyse vibrationnelle du 1,2 : 5,6-dibenzanthracène où l'on peut remarquer une périodicité très nette de 1608 cm⁻¹. Pour les deux autres dibenzanthracènes, Nurmukhametov ([9]) avait déjà mentionné la complexité de l'étude de leur spectre électronique, complexité que nous avons retrouvé dans les spectres de fluorescence.

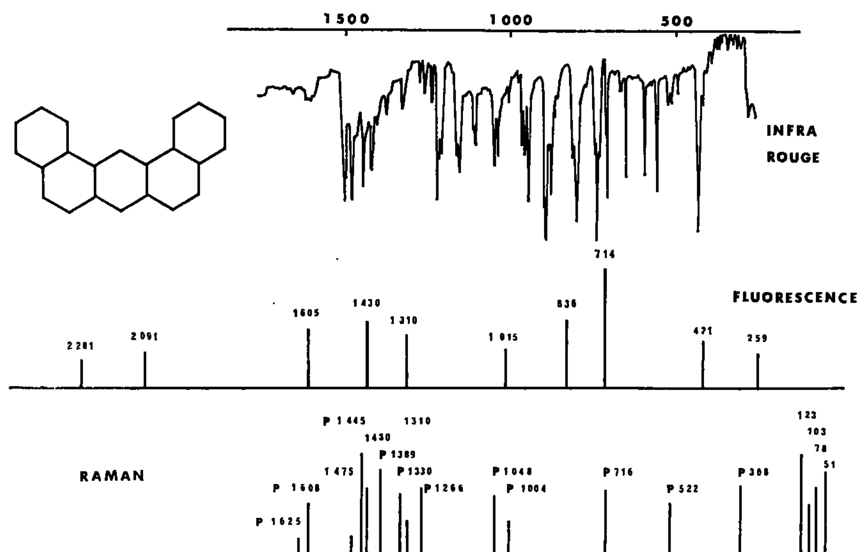


Fig. 3

En fait, si l'analyse présentée au tableau III paraît encore satisfaisante, celle qui figure au tableau I reste très conjecturale et nécessite une confirmation par l'étude des spectres correspondant du composé en phase vapeur. Une telle étude est d'ailleurs entreprise pour les trois produits considérés.

(*) Séance du 24 avril 1972.

(1) J. W. Cook, *J. Chem. Soc.*, 1932, p. 1472.
(2) R. Schoental, E. J. Y. Scott, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 1683.
(3) A. A. Il'ina et E. V. Shpol'skii, *Izv. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, Ser. Fiz., 15, 1951, p. 585.
(4) R. Kiessling, G. Hohlneicher et F. Dorr, *Z. Naturforschg*, 22 *a*, 1967, p. 1097.
(5) S. S. Stimler, *J. Mol. Spccl.*, 16, 1965, p. 84.
(6) N. Geacintov, G. Oster et T. Cassen, *J. Opt. Soc. Amer.*, 1217, 1968, p. 58-59.
(7) S. F. D. Orr et H. W. Thompson, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 218.
(8) E. V. Shpol'skii et L. A. Klimova, *Optics and Spectroscopy*, 13, 1962, p. 97.
(9) R. N. Nurmukhametov, *Russian Chem. Rev.*, 35 (6), 1966, p. 469.

O. P. R. et P. J. :
Institut de Chimie
des Substances naturelles,
Laboratoire Buu-Hoï,
91-*Gif-sur-Yvette,*
Essonne;

B. S. et P. V. :
Laboratoire de Chimie physique,
Centre Universitaire de Perpignan,
avenue de Villeneuve,
66-*Perpignan,*
Pyrénées-Orientales.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Analyse des effets du milieu sur la réaction chimique. Étude cinétique d'une réaction ion-molécule.* Note (*) de

MM. **Christian Duhayon** et **Daniel Decroocq**, présentée par M. Paul Laffitte.

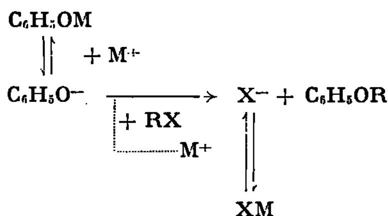
L'étude des influences du milieu sur la vitesse de la réaction entre les phénales alcalins et les halogénures d'alkyle primaires a permis de faire ressortir le rôle favorable joué par les solvants aprotiques de forte polarité et de basicité marquée ainsi que l'effet inhibiteur prononcé exercé par les solvants hydroxylés ou les composés aprotiques à hydrogène mobile.

Les théories électrostatiques qui tentent de traduire l'influence du milieu sur les réactions ions-molécules proposent toutes une relation linéaire entre le logarithme de la constante de vitesse et l'inverse de la constante diélectrique [(1), (2)].

Sur la base des résultats obtenus pour les réactions moléculaires [(3) à (6)] on doit s'attendre à observer en réalité des effets bien plus complexes puisque les intermédiaires ioniques verront leur concentration et leur réactivité dépendre dans une large mesure des propriétés électriques moléculaires et de l'affinité chimique du solvant.

Afin de progresser dans l'analyse de ces phénomènes nous avons fait choix de la réaction opposant les phénates alcalins aux halogénures d'alkyle primaires (7) qui conduit quasi exclusivement à la formation d'éther (8). Cette réaction présente les caractéristiques cinétiques d'une substitution nucléophile d'ordre global égal à 2 [(9), (10)] mais son étude se trouve compliquée (9) par le fait que l'anion réactionnel est fourni lors de la dissociation ionique du sel alcalin précurseur (tableau I) :

Tableau I



Pour homogénéiser les résultats utilisés dans l'étude des effets du solvant, la comparaison a donc porté sur des constantes de vitesse obtenues toutes en cinétique initiale pour une même concentration en phénate alcalin.

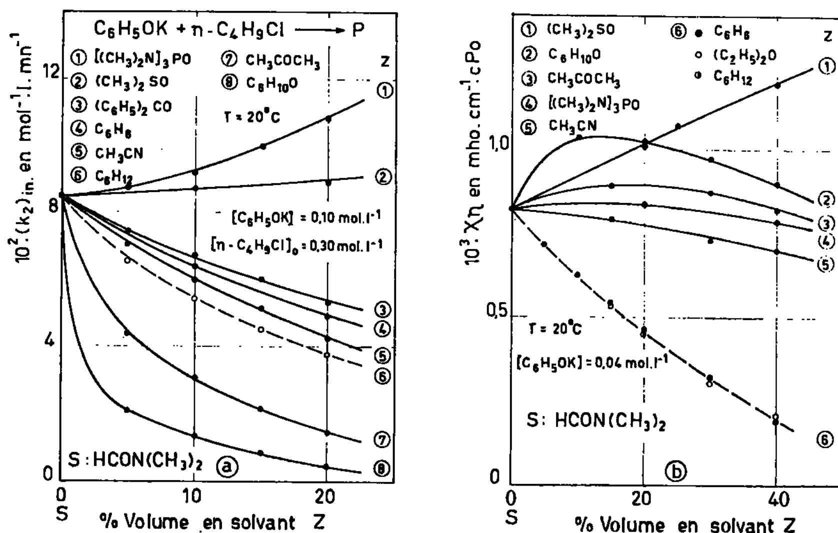
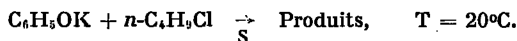


Fig. 1

Le tableau II présente les résultats cinétiques enregistrés pour divers solvants dans la réaction du phénate de potassium sur le chlorure de butyle normal. On n'observe aucune relation nette entre constante diélectrique et constante de vitesse mais il est plus surprenant de constater l'absence

TABLEAU II

Activité cinétique de quelques solvants purs



$C_6H_5OK + n\text{-}C_4H_9Cl \underset{S}{\rightarrow}$ Produits, T = 20°C.

$[C_6H_5OK]_0 = 0{,}10$ mol.l⁻¹, $[n\text{-}C_4H_9Cl]_0 = 0{,}30$ mol.l⁻¹.

$[(k_2)_{in}$ en mol. l.mn⁻¹; χ en mho.cm⁻¹; η en cPo]

Solvant	$(k_2)_{in}$	D (20°C)	$10^3\chi$	$10^3\chi\eta$	$(k_2)_{in}/\chi\eta$
Hexamétapol..................	0,980	30,6	0,351	1,37	713
Diméthylsulfoxyde.............	0,115	49,0	1,350	2,97	38,7
Diméthylformamide............	0,087	38,4	1,290	1,10	79,4

de corrélation entre activité cinétique et degré de dissociation du phénate alcalin, mesuré par le produit $\chi\eta$ de la conductivité par la viscosité de la solution. On doit voir dans ces effets la manifestation des propriétés solvatantes du milieu qui sont notamment reliées à sa basicité.

La figure 1 *a* traduit l'évolution de la constante de vitesse observée lors de l'adjonction au diméthylformamide, de quantités croissantes de divers composés aprotiques. La courbe 6 afférente au cyclohexane reflète la simple dilution du solvant polaire par un composé apolaire inerte. Les

courbes situées au-dessus sont relatives soit à des solvants aromatiques polarisables, soit à des composés polaires de basicité variable qui, comme attendu, s'avèrent plus actifs que le cyclohexane. Par contre, le comportement de l'acétone et de la cyclohexanone est totalement différent. Celles-ci apparaissent en effet, en dépit de la dissociation marquée du phénate alcalin dans ces milieux, ainsi qu'en attestent les résultats conducti-

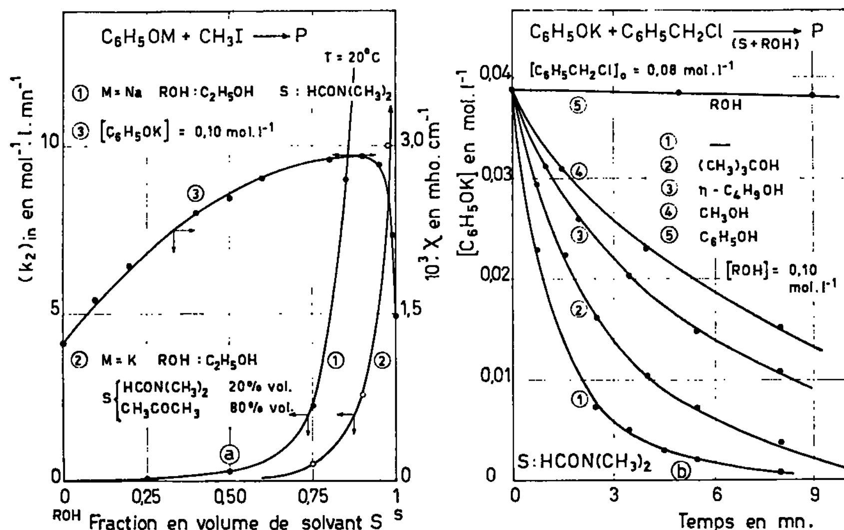


Fig. 2

métriques repris dans la figure 1 *b*, bien plus néfastes pour la réaction que le cyclohexane ce qui implique qu'elles exercent un effet inhibiteur prononcé. On peut y voir la manifestation du caractère énolisable de ces substances. En présence d'une base le dérivé carbonylé donnerait naissance à sa forme énol tautomère et contribuerait ainsi à affaiblir par lien hydrogène le caractère basique de l'anion. On constate d'ailleurs que des cétones ne possédant pas d'hydrogène en α du groupe fonctionnel (benzophénone, fluorénone), et par suite non énolisables, présentent une activité supérieure à celle du cyclohexane qui s'avère conforme à leur polarité.

Pour confirmer cette interprétation nous avons comparé dans la figure 2 *a* solvants aprotiques et hydroxylés. Dans le diméthylformamide, la vitesse de réaction entre l'iodure de méthyle et le phénate de sodium ne peut être saisie, car la disparition des réactifs apparaît instantanée, mais à mesure qu'on ajoute de l'éthanol (courbe 1) on observe une diminution très rapide de la constante de vitesse d'ordre 2. Comme la conductivité des phénates alcalins augmente notablement en présence d'alcool (courbe 3), l'effet observé ne peut être rattaché à une diminution de la concentration en ions

francs, mais à une modification de leur nature par suite de la solvatation spécifique exercée par le partenaire hydroxylé [(7), (10)].

La figure 2 *b* illustre le comportement de certains composés hydroxylés engagés en faible concentration dans le diméthylformamide. On constate que l'effet inhibiteur enregistré croît du butanol tertiaire au méthanol et au phénol suivant ainsi l'acidité du dérivé hydroxylé qui gouverne principalement son affinité pour l'anion basique.

(*) Séance du 17 avril 1972.

(1) J. C. Jungers et coll., *Cinétique chimique appliquée*, Technip, Paris, 1958.

(2) E. S. Amis, *Solvent effects on reaction rates and mechanisms*, Academic Press, New York, 1966.

(3) J. C. Jungers, L. Sajus, I. de Aguirre et D. Decroocq, *L'analyse cinétique de la transformation chimique*, II, Technip, Paris, 1968.

(4) Chr. Lassau et J. C. Jungers, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2678.

(5) Y. Drougard et D. Decroocq, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2972.

(6) G. Berreri, *Thèse de Doctorat*, Louvain, 1970.

(7) A. J. Parker, *Chem. Rev.*, 69, 1969, p. 1.

(8) Chr. Duhayon, Résultats inédits.

(9) J. Ugelstad et coll., *Acta Chem. Scand.*, 19, 1965, p. 201 et 742; 20, 1966, p. 1593.

(10) H. Ginsburg, G. Leny, O. Parguez et B. Tchoubar, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 301.

Laboratoire de Cinétique chimique,
Université de Louvain,
96, *rue de Namur,*
3000 *Louvain, Belgique.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Conductivité électrique des lames minces de nickel-bore obtenues par oxydoréduction en phase liquide.* Note (*) de M. Jean Fléchon et Mme France-Anne Kuhnast, transmise par M. Louis Néel.

Les alliages de nickel-bore déposés par oxydoréduction en phase liquide (1) sont susceptibles d'applications industrielles (2). Le processus chimique conduisant à des solutions solides métastables et amorphes de bore dans le nickel, il est aisé de modifier l'état électronique et structurai du dépôt, lame mince ou poudre, grâce à un apport d'énergie thermique.

1. Conductivité électrique des lames minces. — La mesure des conductivités à différentes températures de traitement s'effectue sous vide classique par enregistrement potentiométrique pour les variations rapides. Pour les évolutions lentes, un pont de Wheatstone est utilisé. Cette étude porte sur des lames de 1200 Å contenant 8 % en masse de bore.

Placé dans un tube laboratoire sous vide de 10^{-6} mm de mercure, le film dont la résistance électrique R est mesurée en permanence est laissé dans l'enceinte isotherme à la température θ_s jusqu'à ce que le taux horaire de variation $\Delta R/R$ soit inférieur à 2.10^{-3}. On note la durée t_s de l'opération et on en déduit $R = f(t)$ pour une transformation isotherme, ce qui conduit à définir une cinétique de la transformation.

La conductivité est un témoin sensible de l'ordre dans la distribution des atomes d'un alliage. Sa variation due à un apport d'énergie thermique est la conséquence de diverses transformations irréversibles qui se produisent au sein de la matrice. Il est nécessaire dans un premier temps de procéder à leur localisation.

La résistivité dépend d'un nombre donné d'événements élémentaires se produisant au sein de la matrice durant le traitement thermique : migration d'atomes par diffusion, départ de gaz, apparition et croissance de germes, division des cristaux, chaque type d'évènement étant prépondérant à une température donnée. On caractérise la succession des modifications structurales par deux types de traitement :

— les recuits linéaires ou recuits isochrones (3) (*fig.* 1);

— les recuits isothermes provoquant une transformation irréversible de l'échantillon, chaque recuit stabilisant étant suivi de cycles thermiques adaptés à la réversibilité de la conductivité : refroidissement à la température ambiante θ_a, réchauffement à la température de stabilisation θ_s. Ces mesures permettent de définir des paramètres dont la variation avec la température caractérise l'évolution des lames minces.

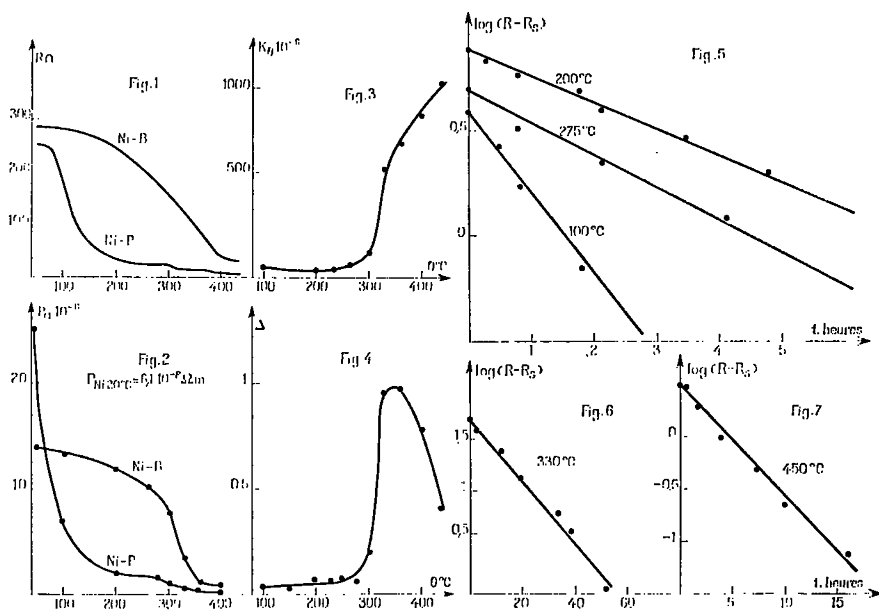


Fig. 1. — Montée linéaire en température.

Fig. 2. — Variation de la résistivité ρ_a en fonction de la température.

Fig. 3. — Variation du coefficient de température K_θ en fonction de la température.

Fig. 4. — Variation du degré d'écolution λ en fonction de la température.

Fig. 5. — Cinétique du premier ordre pour des lames recuites à 100, 200, 275°C.

Fig. 6. — Cinétique du premier ordre pour des lames recuites à 330°C.

Fig. 7. — Cinétique du premier ordre pour des lames recuites à 450°C.

Ce sont :

— ρ_a la résistivité ramenée à la température ambiante (*fig.* 2);

— K_θ le coefficient moyen de température entre la température ambiante et la température de recuit (*fig.* 3) :

$$K_\theta = \frac{\Delta R}{R_a \Delta\theta} \left\{ \begin{array}{l} \Delta R = R_f - R_a \\ \Delta\theta = \theta - \theta_a, \end{array} \right.$$

R_a, résistance stabilisée ramenée à la température ambiante;
R_f, résistance finale si le recuit s'est poursuivi après stabilisation.

— λ, degré d'avancement de l'évolution (*fig.* 4) :

$$\lambda = \frac{R_{s1} - R_{s2}}{R_{s1}},$$

R_{s1}, résistance stabilisée à la température θ.

L'examen des figures 1, 2, 3 et 4 révèle que deux domaines de variation apparaissent, ce qui suggère deux processus d'évolution :

— Jusqu'à 300°C, les faibles valeurs de degré d'avancement de l'évolution, ainsi que la variation lente de résistivité indiquent que le dépôt ne subit que peu de modifications. La légère variation de conductivité peut être attribuée au dégazage de la substance, comme cela se produit pour les lames minces de nickel-phosphore (4) et à la faible diffusion des atomes de bore dans la matrice de nickel. En effet, le point figuratif de l'alliage dans le diagramme du mélange binaire Ni-B se situant au-delà du premier borure Ni_3B et au voisinage du borure Ni_2B, l'abondance du métalloïde permet d'expliquer la faible diffusion au sein de la matrice. Il n'en est pas de même pour le nickel-phosphore dont la résistivité décroît de 25 à 1 avant 300°C. Le taux atomique, relativement élevé en bore, explique qu'au-delà de 50°C ρ_{NiB} est supérieur à ρ_{NiB} avec un maximum de la différence $(\rho_{Ni-B} - \rho_{Ni-P})$ à 300°C.

Jusqu'à 300°C, le coefficient de température ne dépasse pas 70.10^{-6}, ce qui représente la plus faible valeur observée pour des lames semblables. Cette propriété est susceptible d'applications industrielles.

— Au-delà de 300°C, la brusque croissance des paramètres Δ et K_0 et le changement de régime dans la décroissance de ρ_a sont dûs à la cristallisation des phases existantes, comme l'a prouvé une étude structurale aux rayons X des substances (5). Dans la phase précipitée K_0 n'atteint pas 1000.10^{-6} à 450°C pour Ni-B alors qu'il dépasse $3\,000.10^{-6}$ pour Ni-P dans les mêmes conditions (6). La quantité de métalloïde présent dans l'alliage n'est pas étrangère à cette diminution.

2. Cinétique empirique. — La transformation au sein de la matrice étant à plusieurs processus atomiques, il ne peut être question que d'une cinétique globale. D'après Damask et Dienes (3), la résistivité est fonction du nombre de défauts ponctuels du film; le nombre de défauts appelés à disparaître à une température donnée varie suivant la relation

$$\frac{dn}{dt} = -\mathrm{K}\, n^{\gamma},$$

K, constante de vitesse; γ, ordre de la réaction; n, nombre de défauts ou d'événements élémentaires.

La vitesse de variation isotherme de la résistivité est proportionnelle à $\rho - \rho_s$, pour une réaction globale du premier ordre :

$$\frac{d\rho}{dt} = -\mathrm{K}(\rho - \rho_s),$$

$$\log(\rho - \rho_s) = \log(\rho_0 - \rho_s) - \mathrm{K}\,t,$$

ρ_0, résistivité initiale; ρ_s, résistivité stabilisée.

A partir des valeurs mesurées de R et R_s, nous traçons $\log(R - R_s) = f(t)$ pour différentes températures de recuit et pour des temps de mesure correspondant à la stabilisation (*fig.* 5, 6 et 7).

Nous constatons qu'une cinétique empirique globale du premier ordre rend compte de l'évolution des résistivités tant dans le domaine de la diffusion avant 300°C que dans celui de la précipitation au-delà de 300°C.

Ainsi, la création progressive d'un ordre dans les dépôts de nickel-bore, sous l'influence d'un apport d'énergie thermique, se traduit par une augmentation de la conductivité électrique, phénomène comparable à celui défini dans le cas du nickel phosphore, avec les différences soulignées plus haut : faible coefficient de température, lente variation irréversible en dessous de 300°C, haute résistivité, phénomènes dépendant largement de la nature et de la concentration du métalloïde présent dans la matrice.

(*) Séance du 17 avril 1972.

(1) F. A. Kuhnast, *Thèse de 3e cycle*, Nancy, 1971.
(2) Britt-Patent, Du Pont de Nemours, 1960, p. 836-480.
(3) A. C. Damask et G. J. Dienes, *Points defects in metals*, 1963.
(4) J. Fléchon, F. Machizaud et G. Marchal, *Comptes rendus*, 274, série B, 1972, p. 274.
(5) J. Fléchon et F. A. Kuhnast, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 707.
(6) J. Fléchon et F. Machizaud, *Congrès international sur les couches minces*, Cannes, octobre 1970, p. 519.

Laboratoire de physique des Dépôts métalliques, Université de Nancy I, 54-Nancy, Meurthe-et-Moselle.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Étude de l'aromatisation au cours de la carbonisation du chlorure de polyvinylidène.* Note (*) de M. **Guy Hestin** et Mme **Marthe Bastick**, présentée par M. Maurice Letort.

Les mécanismes précédemment proposés pour la carbonisation du CPVD sont confirmés par l'étude de l'adsorption de l'ammoniac et des phénomènes énergétiques qui l'accompagnent. Les résultats obtenus fournissent des renseignements sur l'aromatisation et l'enchaînement des différentes étapes. Ils permettent également de penser que la fusion conduit à une organisation en agglomérats aromatiques de plus grande taille.

Dans une Note précédente (1), nous avons montré qu'il est possible de provoquer une fusion au cours de la carbonisation du CPVD; on obtient alors un charbon boursouflé présentant l'aspect d'un coke. Nous avons proposé d'interpréter ce nouveau processus de carbonisation par le méca-

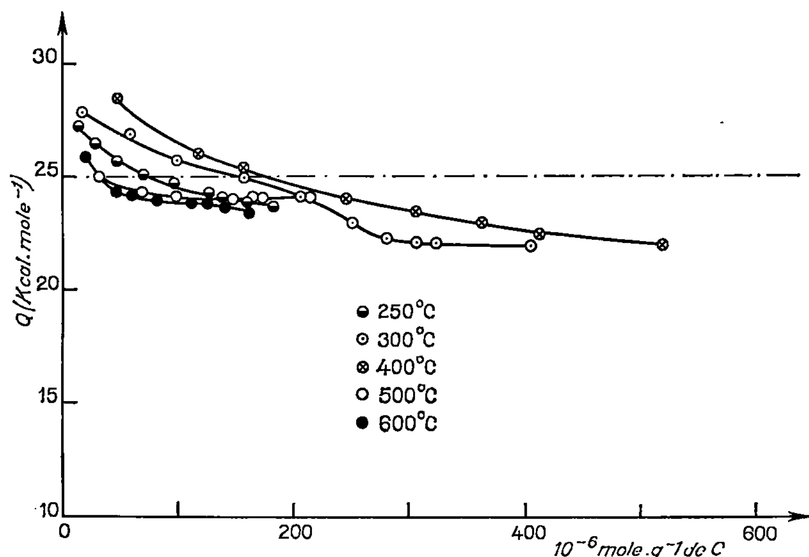


Fig. 1. — Chaleurs différentielles d'adsorption irréversible de NH_3 sur les charbons de CPVD non fondus.

nisme suivant : formation de chaînes polydiènes conjugués (réaction A), réticulation par cyclisation du type Diels-Alder (réaction B) suivie de l'aromatisation des cycles (réaction C).

Lorsque le dégagement du chlorure d'hydrogène ne peut pas s'effectuer librement, la réaction A est retardée, la réticulation B ne se produit pas avant que l'échantillon n'atteigne une température suffisante pour fondre. La fusion correspond donc à un retard de la réticulation et nous avons cherché à savoir si elle avait une répercussion sur l'aromatisation, étape suivante de la carbonisation.

L'aromatisation (réaction C) se traduit dans un premier temps par la formation de groupements « type chlorobenzène »; on pouvait donc

envisager de suivre cette étape en dénombrant ces groupements caractéristiques. La théorie et l'expérience montrent, en effet, qu'un atome de chlore fixé sur un noyau aromatique présente un caractère électrophile. L'ammoniac nous a paru un réactif nucléophile susceptible de réagir facilement avec ces atomes de chlore; nous avons donc étudié son adsorption sur les groupements superficiels «type chlorobenzène» et mesuré simulta-

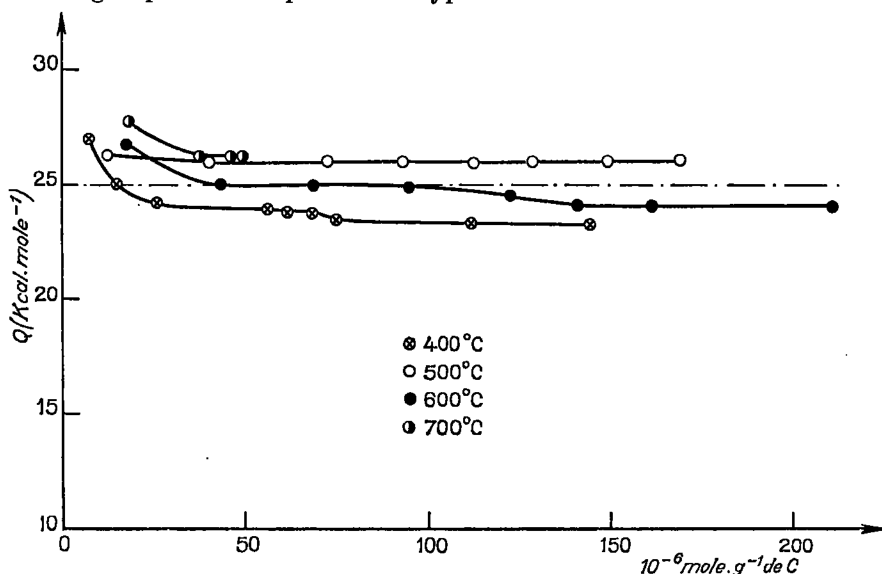


Fig. 2. — Chaleurs différentielles d'adsorption irréversible de NH_3 sur les charbons de CPVD fondus.

nément l'effet thermique correspondant à l'aide d'un microcalorimètre Calvet.

La méthode utilisée est analogue à celle qui a été mise au point au laboratoire pour doser l'acidité superficielle des noirs de carbone ([2]). L'ammoniac est introduit par petits incréments. Pour chacun d'eux, on procède à une adsorption suivie d'une désorption à la même température, le gaz étant condensé à — 195°C, puis à une réadsorption de la quantité réversiblement désorbée. La mesure des pressions d'équilibre et des quantités de chaleur correspondant aux différents stades du phénomène permet de déterminer : la quantité totale d'ammoniac adsorbé, la quantité réversiblement adsorbée, la quantité irréversiblement fixée et les chaleurs différentielles correspondantes.

Avec certains charbons on observe une fixation irréversible d'ammoniac qui ne se produit qu'en présence de motifs « type chlorobenzène ». En effet, le polymère lui-même et certains échantillons à faible degré de carbonisation, qui ne renferment pas encore de structures aromatiques, ne donnent jamais lieu à une adsorption irréversible d'ammoniac.

La mesure des quantités de chaleur correspondant à la fixation irréversible de l'adsorbat conduit à des valeurs qui restent constamment voisines

de 25 kcal.mole^{-1} (*fig.* 1 et 2). On peut donc penser que cette adsorption met en jeu un groupement fonctionnel bien défini de l'adsorbant et que, d'autre part, l'environnement n'a que relativement peu d'influence. Signalons que cette mesure effectuée sur le dinitro-2.4-chlorobenzène dans les mêmes conditions que sur les charbons de CPVD conduit à une chaleur d'adsorption irréversible de l'ammoniac de 26 kcal.mole^{-1}.

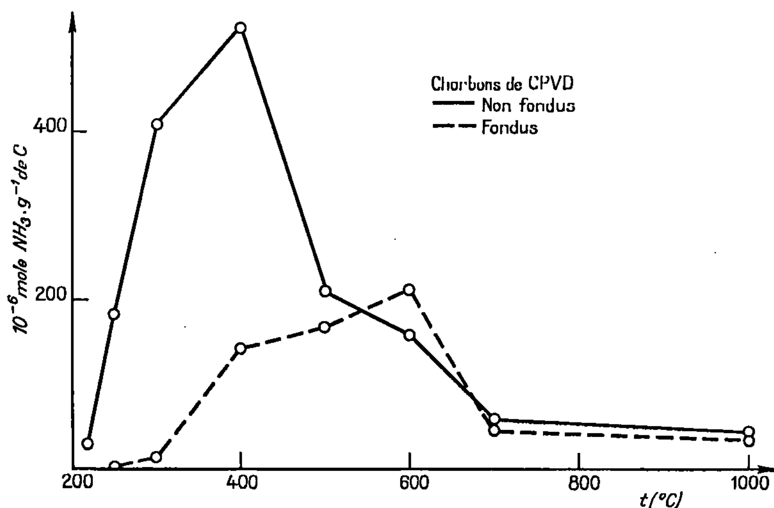


Fig. 3. — Adsorption irréversible de NH_3 sur les charbons de CPVD en fonction de la température de carbonisation.

Les figures 3 et 4 présentent la variation du nombre de moles d'ammoniac fixé irréversiblement, c'est-à-dire de groupements superficiels « type chlorobenzène » en fonction de la température de carbonisation et du taux de décomposition du polymère. Pour les deux types de charbon, on observe des maximums qui sont très différents et nettement décalés. La figure 4 met en évidence la présence de structures aromatiques dans les charbons non fondus avant que 50 % du chlorure d'hydrogène soient éliminés, c'est-à-dire avant la fin de la formation des chaînes polydiènes conjugués; il y a donc, dans ce domaine, chevauchement partiel des réactions A et C.

Les groupements « type chlorobenzène » se forment à partir des cycles provenant de la réticulation (réaction B). Le nombre des atomes de chlore qui réagissent avec l'ammoniac renseigne donc sur l'état de condensation des cycles aux différentes températures de carbonisation. Les résultats obtenus montrent des différences nettes pour les deux types de charbon. De toute façon, le nombre de chlores aromatiques accessibles à l'ammoniac ne représente qu'une faible proportion des chlores restant dans l'échantillon (quelques pour-cent). La valeur maximale (15 %) est obtenue avec l'échantillon non fondu chauffé à 1000°C. Pour un même taux de décom-

position du polymère le nombre de sites qui fixent irréversiblement l'ammoniac est toujours plus faible pour l'échantillon fondu. La fusion retarde l'ensemble des phénomènes qui se produisent alors plus lentement, ce qui a pour effet d'accroître la taille des zones de condensation. Le nombre des carbones périphériques est donc relativement plus faible et la porosité limitée par des étranglements plus larges. Ceci est en bon accord avec les résultats obtenus dans l'étude des textures poreuses des deux types d'échantillon.

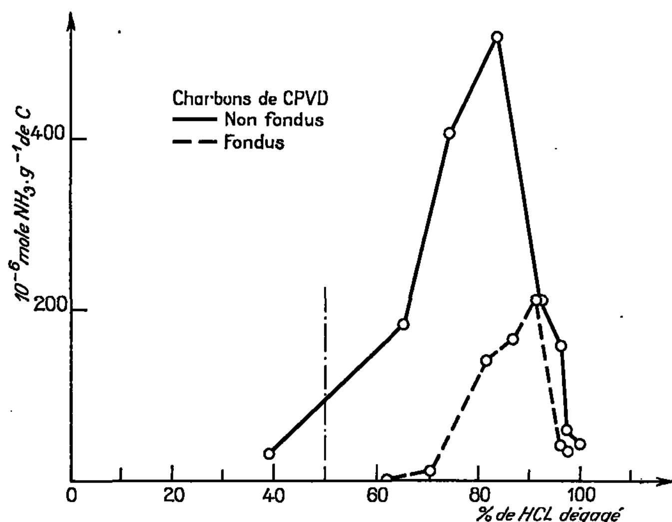


Fig. 4. — Adsorption irréversible de NH_3 sur les charbons de CPVD en fonction du taux de décomposition du polymère.

Conclusion. — Cette étude a permis de suivre l'étape de l'aromatisation dans la carbonisation du CPVD. Les résultats, distincts selon qu'il y a ou non fusion, confirment les hypothèses que nous avions précédemment avancées pour interpréter ce processus. Dans le cas général de la carbonisation sans fusion, on observe un chevauchement des réactions A et C. Par ailleurs, il apparaît que la fusion permet une organisation en agglomérats de plus grande taille, ce qui conduit à des échantillons de porosité plus ouverte.

(*) Séance du 27 mars 1972.

(1) G. Hestin et M. Bastick, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1612.

(2) G. Dupupet et M. Bastick, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 437; G. Dupupet, *Thèse*, Nancy, 1970.

Laboratoire
de Physicochimie industrielle,
École Nationale Supérieure
des Industries chimiques,
1, rue Grandville,
54-Nancy,
Meurthe-et-Moselle.

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude magnéto-thermoélectrique des solutions aqueuses d'électrolytes.* — Note (*) de MM. Alain Olivier, Emmanuel Tronel-Peyroz et Mme Denise Laforgue-Kantzer, présentée par M. Georges Champetier.

On met en évidence l'existence et l'ordre de grandeur d'un effet magnéto-thermo-électrique global sur les solutions aqueuses d'électrolytes soumises à une induction magnétique et un courant d'électrolyse continus perpendiculaires.

Nous avons déjà signalé la nécessité d'étudier plusieurs paramètres pour rendre compte avec précision de l'effet magnétoélectrique global des électrolytes [1].

Nous plaçant en des points A et B (*schéma* 1) situés dans une direction normale à celles des champs électrique et magnétique perpendiculaires entre eux, nous avons déjà étudié la tension électrique [[2], [3]], la composition chimique [4], et le temps de formation des gouttes prélevées

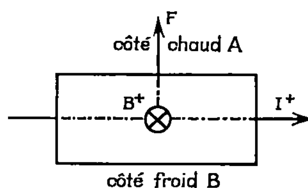


Schéma 1

à l'extrémité d'orifices capillaires [1]. Nous étudions maintenant les variations de température locale qui, à notre connaissance n'ont fait l'objet d'aucune étude expérimentale.

— Pagès-Nelson [5], par analogie avec les effets Ettingshausen, Nernst, Righi-Leduc étudiés sur les semi-conducteurs pense qu'ils sont négligeables.

— Friedman [[6], [7]] dont les travaux théoriques s'appuient sur la théorie des essaims prévoit, quant à lui, des variations de températures considérables.

Pour résoudre cette ambiguité nous avons étudié ces variations de température en utilisant des cellules d'épaisseur $e = 3$ mm. Elles comportent deux fourreaux de verre qui isolent électriquement de la solution deux thermocouples T_A et T_B. Ces thermocouples, non magnétiques, en cuivre-constantan, sont distants de 2 cm (*schéma* 2) [8].

Plusieurs montages ont été réalisés :

— L'induction magnétique peut être fournie soit par un électroaimant « LMM » 85, soit par un aimant permanent. — Le courant d'électrolyse peut être délivré soit par une alimentation stabilisée « Drusch », soit par six accumulateurs de 12 V. — La f. e. m. des thermocouples peut être mesurée soit par enregistreur à quatre pistes « MECI » d'une sensibilité

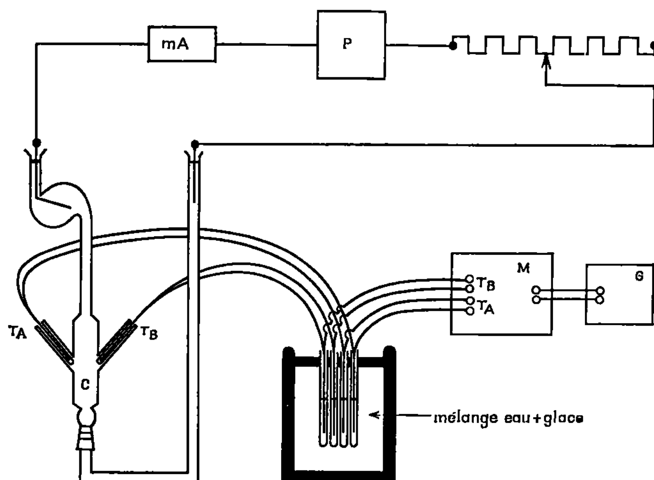


Schéma 2

C : cellule; P : alimentation ou piles; T_A : thermocouple « cuivre-constantan » côté A; T_B : thermocouple cuivre-constantan » côté B; M : MECI; G : graphispot.

de 1 mV pleine échelle, soit par un potentiomètre « MECI » couplé à un graphispot d'une sensibilité de 150 μ V pleine échelle.

Quel que soit le montage utilisé les résultats concordent et sont reproductibles bien que nous travaillions avec un ensemble non thermostaté et non adiabatique.

a. Remarque. — L'équilibre thermique est atteint au bout d'un temps variable selon le montage utilisé. Lorsque l'effet Joule, dû au courant d'électrolyse, est la seule cause d'échauffement (utilisation d'un aimant permanent) cet équilibre est atteint au bout de quelques dizaines de minutes. Lorsque l'induction magnétique est produite par électroaimant, la stabilisation thermique ne s'effectue qu'au bout de 4 ou 5 h. La variation totale de température, identique en A et B, est de quelques degrés.

b. Résultats. — Une fois l'équilibre thermique réalisé il subsiste une différence de quelques dixièmes de degré entre T_A et T_B. L'inversion du sens soit de l'induction magnétique, soit du courant d'électrolyse

inverse le sens de cette dissymétrie. L'un des thermocouples indique un échauffement local de la solution et l'autre indique un refroidissement local de même valeur absolue. Au bout de 2 à 3 mn, les deux températures se stabilisent, chaque nouvelle inversion entraîne un nouvel équilibre (*schéma* 3).

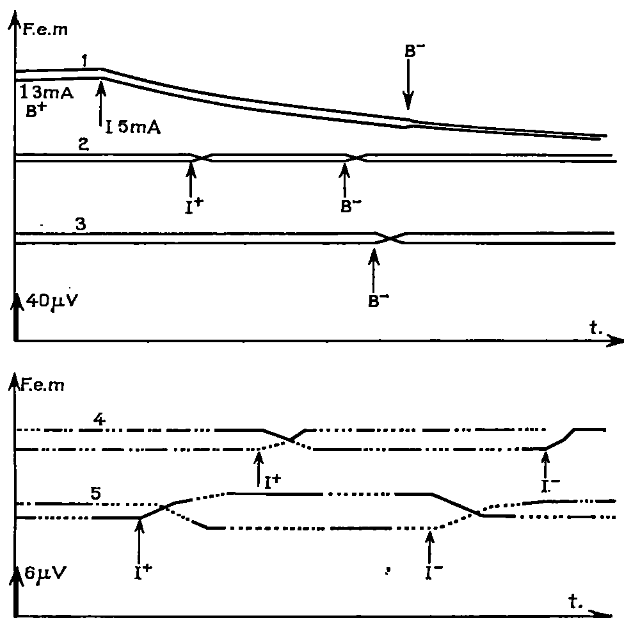


Schéma 3. — F. e. m. des thermocouples T_A, T_B en fonction du temps pour diverses valeurs de I et B.

1, 2, 3 : Électroaimant. Vitesse de déroulement : 3 mm/mn. 1 : HCl (pH 2, B = ± 0,6 T, I de + 3 à 5 mA); 2 : H_3PO_4 (pH 2,28, B = ± 0,6 T, I = ± 1 mA); 3 : HCl (pH 2, B = ± 0,9 T, I = + 1 mA).

4, 5 : Aimant permanent. Vitesse de déroulement : 6 mm/mn. 4 : HCl (pH 3, B = + 0,8 T, I = ± 0,3 mA); 5 : NaCl (0,1 N, B = + 0,8 T, I = ± 1 mA).

Dans tous les cas, comme le montre le schéma 1, l'élévation de température se produit au niveau du thermocouple vers lequel se dirige la force magnétoélectrique F. Pour chaque thermocouple l'écart de température obtenu par inversion dépend de la valeur du courant d'électrolyse, de l'induction magnétique, de la nature du soluté et de sa concentration.

Cette étude permet d'affirmer l'existence de phénomènes magnétothermoélectriques sur les solutions étudiées HCl (pH de 2 à 3), NaCl (0,1 à 0,001 N) et H_3PO_4 (pH de 2 à 3,2) et d'en préciser l'ordre de grandeur (quelques dixièmes de degré), ainsi que le sens. Elle permet en outre,

d'évaluer l'importance des divers facteurs sur un effet complexe comme par exemple la formation des gouttes : la lente variation du temps de formation observé lors de l'établissement initial de l'induction magnétique [1] est à rapporter à la mise en température du système qui suffit à masquer les autres facteurs.

(*) Séance du 17 avril 1972.

(1) A. Olivier, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 529.
(2) D. Laforgue-Kantzer, *Electrochim. Acta*, 10, 1965, p. 585.
(3) A. Olivier, C. Nicollin et D. Laforgue-Kantzer, *Ann. Univ. Reims et A. R. E. R. S.*, 6, 1968, p. 14.
(4) A. Olivier, A. Preud'homme et D. Laforgue-Kantzer, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1424.
(5) J. Pagès-Nelson, *Thèse*, Paris, 1969.
(6) H. L. Friedman, *J. Phys. Chem. U. S. A.*, 69, 1965, p. 2617.
(7) H. L. Friedman, Communication personnelle.
(8) A. Olivier, Communication Société chimique de France, Section de Reims, le 28 septembre 1971.

Laboratoire d'Electrochimie,
Faculté des Sciences de Reims,
Moulin de la Housse,
51-*Reims, Marne.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Restructuration et facettage électrochimiques d'électrodes de platine à température ordinaire.* Note (*) de Mme **Félisa Chao**, MM. **Max Costa** et **Abderrahmane Tadjeddine**, présentée par M. Georges Champetier.

Plusieurs auteurs [(1), (2)] ont montré que la structure superficielle des électrodes peut être modifiée par des traitements électrochimiques cycliques. Nous-mêmes avons mis en évidence [(3), (4)] des modifications apportées à la surface d'électrodes planes et polies de platine polycristallin, par l'application de cycles de polarisation triangulaire (chronoampérométrie à variation linéaire de potentiel ou CAVLP), au cours desquels l'électrode subissait des oxydations et des réductions successives en milieu K_2SO_4 M/10. Nous avons repris ce travail (5) d'une manière plus systématique en y apportant deux modifications expérimentales : les électrodes subissent la même préparation (polissage mécanique, nettoyage chimique) mais ne sont plus recuites, afin que toute réorganisation de la surface ne puisse être imputable qu'au traitement électrochimique; l'électrolyte utilisé est H_2SO_4 pour éviter des variations de pH au voisinage de l'électrode qui rendent moins aisée l'observation des courbes courant-tension (la plage de potentiel est balayée de + 0 à + 1650 mV/ENH à 55 mV/s).

La figure 1 représente la surface de l'électrode écrouie par le polissage, avant l'expérience. La figure 2 montre l'électrode après qu'elle ait subi 1000 cycles de polarisation. Nous remarquons l'apparition des joints de grain au voisinage des défauts superficiels et la striation de certains des cristaux apparus. Les figures 3 *a* et 3 *b* montrent la surface de l'électrode après 3 000 cycles de polarisation : toute la surface de l'électrode présente un aspect cristallisé avec des joints de grains bien apparents. Tous les cristaux n'ont pas le même aspect; certains plans cristallins sont lisses bien que l'on y distingue des traces très atténuées du polissage; les autres sont facettés avec des striations différemment orientées suivant les plans.

Biegler (2) s'est attaché à étudier l'action de traitements de type Gilman (cycles de polarisation à vagues carrées) sur des lames minces de platine cristallisées par recuit. Il a pu mettre en évidence l'apparition de puits microscopiques dans son électrode, avec passage en solution de groupements Pt-O. Il signale que rien de tel n'a pu être observé au cours des traitements du type CAVLP. Les deux conditions nécessaires à de telles modifications de surface étaient d'une part la réduc-

tion brutale de l'oxygène adsorbé, condition remplie par le traitement de Gilman, d'autre part un rapport du nombre d'atomes d'oxygène fixés au nombre d'atomes de platine supérieur à 1.

Dans nos expériences, les deux étapes que nous observons dans l'évolution de la surface — apparition des cristaux sous-jacents au détriment de la couche écrouie, facettage de la surface avec ses différences suivant les plans cristallins — ne rélèvent pas nécessairement du même phénomène.

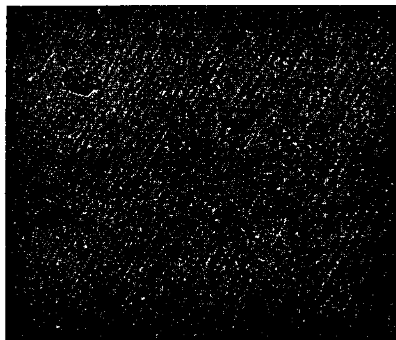


Fig. 1



Fig. 2

Fig. 1. — Electrode polie. (G × 270.)

Fig. 2. — Amorce de facettage après 1000 cycles. (G × 270.)

Le premier point à éclaircir est de savoir si les modifications de structure se traduisent par le passage du platine en solution. Nous avons calculé la concentration de platine qui correspondrait à la corrosion de la couche écrouie (10.10^{-6} pour une étude d'électrode) et nous avons utilisé pour l'analyse des solutions correspondant à 10 études. Par fluorescence X [6] et par spectrographie d'étincelle [7] on a montré que la concentration de platine était inférieure ou égale à 5.10^{-6}. Nous pouvons donc dire que le passage en solution du platine ne participe à la restructuration que pour une part négligeable.

L'hypothèse de la corrosion étant écartée, nous proposons une autre explication pour interpréter nos résultats. Au domaine anodique de potentiel auquel se trouve périodiquement portée l'électrode, il a été montré [8] que l'on a « dermasorption » d'oxygène c'est-à-dire pénétration d'atomes d'oxygène dans le métal, intéressant deux à trois couches d'atomes métalliques. Ces atomes de métal acquièrent, au cours de la désorption de l'oxygène, une mobilité qui leur permet de se placer suivant des positions d'énergie plus faible, c'est-à-dire suivant les plans

cristallins de la structure sous-jacente, qui devient peu à peu apparente. Cette hypothèse est confirmée par l'apparition, aux joints de grains, de bourrelets caractéristiques de la migration superficielle [9].

Une autre hypothèse pourrait être formulée à propos de l'origine de la mobilité des atomes de platine. En effet on peut supposer que le champ intense qui règne à l'interphase (de l'ordre de 10^7 V/cm pour une pola-

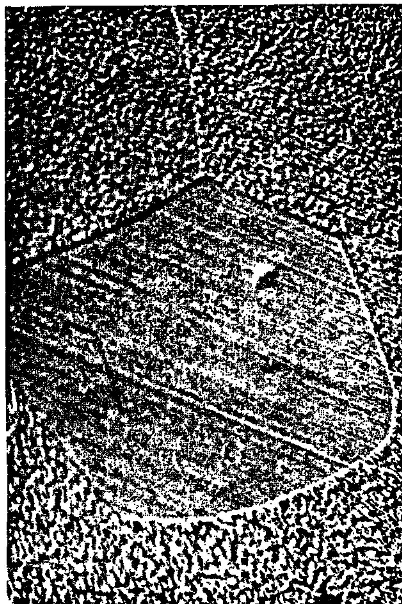


Fig. 3 *a*

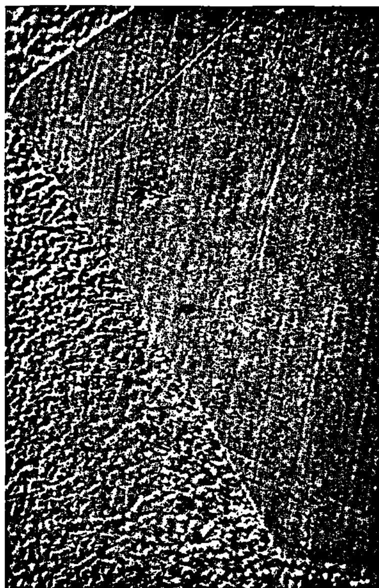


Fig. 3 *b*

Fig. 3. — Platine facetté après 3 000 cycles.
(*a* : G × 270; *b* : G × 500.)

risation de 1 V de l'électrode par rapport au potentiel de charge nulle) communique aux atomes une mobilité superficielle. S'il en était ainsi une polarisation anodique continue devrait conduire à une restructuration de la surface. Nous avons vérifié expérimentalement qu'une électrode polarisée à + 1650 mV/ENH pendant 22 h ne présentait aucune modification de la surface.

Pour expliquer le facettage de la surface il faut admettre en plus de la notion de mobilité des atomes métalliques l'existence d'oxygène qui reste lié au platine après la phase de désorption cathodique et qui accuse l'anisotropie de l'énergie superficielle [10]. Cet oxygène fortement lié serait engagé dans des germes de composés bidimensionnels dont l'extension au cours des cycles conduirait au facettage progressif de la

surface. Ces résultats sont à rapprocher de ceux que nous avons observés sur le même système par ellipsométrie (4). La variation des paramètres ellipsométriques nous avait montré qu'au cours de chaque cycle de polarisation, il y avait une faible partie de l'oxygène fixé qui ne se désorbait pas. Cet oxygène fortement lié ne pouvait être désorbé que par une polarisation cathodique continue dans la zone du dégagement de l'hydrogène.

Nous pouvons dire en conclusion :

— d'une part que ce travail a permis de montrer qu'à température ordinaire un traitement électrochimique peut provoquer la migration superficielle d'atomes métalliques et le facettage des électrodes;

— d'autre part que le comportement que nous observons de la surface des électrodes soumises à des cycles de polarisation triangulaires c'est-à-dire à une suite d'oxydations et de réductions lentes, et celui observé par Biegler lorsqu'il impose des oxydations et des réductions brutales à ses électrodes, ne sont à notre avis que deux manifestations différentes d'un même phénomène : la délocalisation des atomes de métal de la surface au cours de la phase de désorption, délocalisation qui, dans le cas de Biegler, va jusqu'au passage en solution. Bien que Biegler, en s'appuyant sur l'existence d'une limitation de la quantité d'oxygène adsorbable par la surface de platine, ait, dans de récents travaux [(11), (12)], rejetté l'hypothèse de la dermasorption de l'oxygène dans le platine, nous pensons pour notre part que seule cette hypothèse rend explicable la délocalisation d'un nombre assez considérable d'atomes de platine pour amener des changements de structure superficielle aussi importants que ceux que nous observons.

(*) Séance du 24 avril 1972.

(1) S. Gilman, *J. Electroanal. Chem.*, 9, 1965, p. 276.
(2) T. Biegler, *J. Electrochem. Soc.*, 116, 1969, p. 1131.
(3) F. Chao, M. Costa et A. Tadjeddine, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 821.
(4) F. Chao, M. Costa et A. Tadjeddine, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2465.
(5) F. Chao, M. Costa et A. Tadjeddine, Coll. C. N. R. S., 92-Bellevue (9 décembre 1971).
(6) Analyses effectuées par Mme Alvez, Laboratoire des Terres rares, C. N. R. S., 92-Bellevue.
(7) Analyses effectuées par M. Peslerbe, Laboratoire d'Électrolyse, C. N. R. S., 92-Bellevue.
(8) S. Schuldiner, T. Warner et B. Piersma, *J. Electrochem. Soc.*, 114, 1967.
(9) W. Mullins, *J. Appl. Phys.*, 28, 1957, p. 333.
(10) J. Moreau et J. Benard, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1571; 242, 1956, p. 1724.
(11) T. Biegler et R. Woods, *J. Electroanal. Chem.*, 20, 1969, p. 73.
(12) T. Biegler, D. A. Rand et R. Woods, *J. Electroanal. Chem.*, 29, 1971, p. 269.

*Laboratoire d'Electrolyse
du C. N. R. S.,
1, place Aristide-Briand,
92-Bellevue,
Hauts-de-Seine.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Dosage colorimétrique d'agents de surface non ioniques polyoxyéthylènes à l'aide d'une solution iodo-iodurée.* Note (*) de M. **Bernard Baleux**, présentée par M. Georges Champetier.

On obtient un complexe coloré par action d'une solution iodo-iodurée sur un agent de surface non ionique polyoxyéthyléné. Des mesures spectrophotométriques sur ce complexe peuvent constituer une méthode de dosage de l'agent non ionique. Cette méthode a permis l'étude de la biodégradabilité d'un certain nombre d'agents de surface de ce type.

Nous avons mis au point une méthode de dosage colorimétrique particulièrement simple et rapide des agents de surface non ioniques comportant des structures polyoxyéthylénées ou polyoxypropylénées ([1]). Cette méthode donne la possibilité de suivre la biodégradation des agents de surface non ioniques par les microorganismes présents dans les milieux naturels.

Pour être applicable lors de l'étude de la biodégradabilité d'un produit, une méthode de dosage doit être sélective pour le type de produits étudié, et elle doit rester valable lorsque ce produit se trouve en solution dans une eau d'égout.

Plusieurs méthodes colorimétriques ont été proposées antérieurement pour doser les agents non ioniques, principalement :

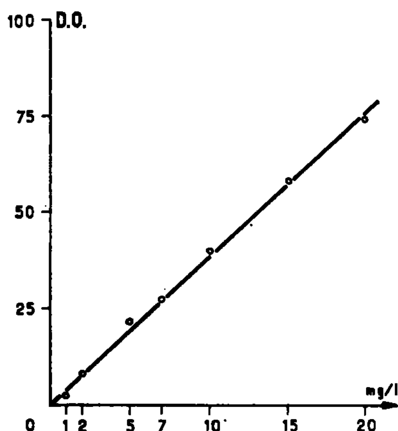
a. Extraction du complexe coloré polyglycolique-cobalto-sulfocyanate ammonique dans un solvant non miscible à l'eau [([2]), ([3])] : ce procédé n'est applicable qu'à des teneurs minimales de quelques dixièmes pour cent et de plus les composés quaternaires provoquent la même coloration.

b. Précipitation du complexe phosphomolybdique suivie d'une mesure colorimétrique [([4]), ([5])], en outre des sels d'ammonium quaternaire tensioactifs, la plupart des produits azotés sont précipités par l'acide phosphomolybdique.

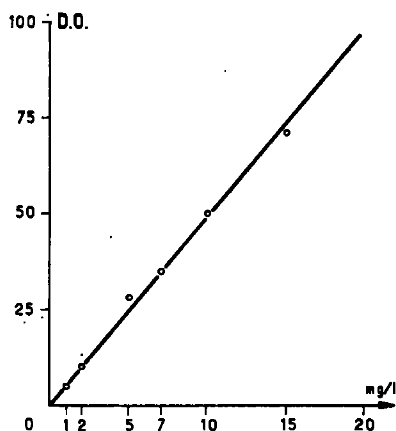
c. Précipitation d'un complexe de tensioactif polyglycolique et d'un polymère glucose-résorcine [([6]), ([7])]; un inconvénient du procédé est que le réactif est de préparation délicate, difficilement reproductible et de conservation limitée et variable.

d. Dosage par l'acide iodhydrique ([8]); cette méthode est bonne et surtout sensible ($0,2.10^{-6}$); elle est cependant assez délicate sur le plan technique.

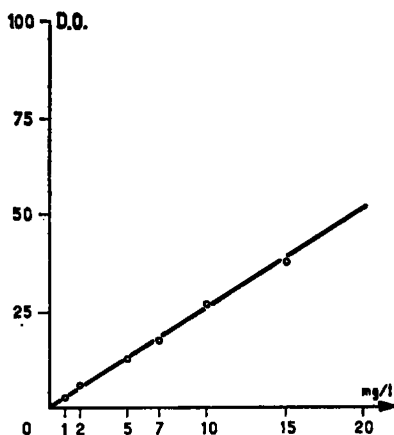
Dans la méthode que nous proposons, le réactif de dosage est une *solution iodo-iodurée* : ajoutée à une solution d'agent de surface non ionique polyoxyéthyléné elle provoque la formation d'un complexe coloré dosable sélectivement au spectrophotomètre à la longueur d'onde de 500 nm.



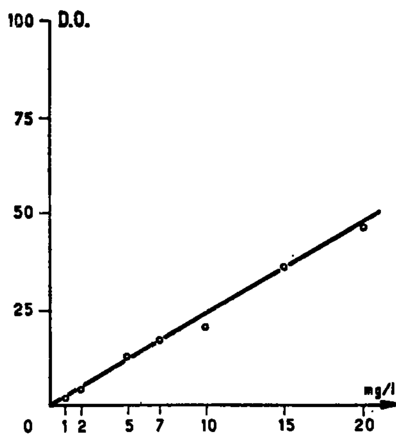
F 108 (P. M. 14700) eau distillée



F 108 (P.M. 14700) eau d'égouts



L 60 (P.M. 2000) eau distillée



L 60 (P.M. 2000) eau d'égouts

Courbes d'étalonnage des « emkalyx-pluronics ».

La solution iodo-iodurée a déjà été employée, par nous, comme réactif de dosage des halogénures d'ammonium quaternaire; il se forme alors un microcoacervat (9). D'autre part, Van der Hoeve (1948) (10) a employé également ce réactif pour étudier le degré de polymérisation des poly-

glycols. Enfin Mac Allister et Lisk (1950) ([11]), puis Takayama et Kaneki (1956) ([12]) ont également utilisé KI_3 pour doser le complexe amidon-composés polyoxyéthyléniques.

Technique proposée. — Sur 10 ml de solution aqueuse du détergent non ionique, à des concentrations respectives de 1, 2, 5, 7, 10, 15 et 20 mg/l, on ajoute 0,25 ml d'une solution iodo-iodurée (1 g d'iode + 2 g d'iodure de potassium dans 100 ml d'eau. La conservation en flacon de verre inactinique ne doit pas excéder 8 jours). On attend 5 mn à la température ordinaire et l'on mesure la densité optique à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption dans le visible (longueur d'onde 500 nm). Suivant la méthode classique de colorimétrie dans le visible, le témoin est constitué d'un volume d'eau auquel a été ajoutée la même quantité de réactif. On trace ainsi une courbe d'étalonnage en portant en abscisse les concentrations en détergents et en ordonnée la densité optique.

Dans le domaine des concentrations de 1 à 20 mg/l, les points expérimentaux s'alignent correctement sur une droite.

Les résultats sont bien reproductibles, la marge d'erreur ne dépassant pas 5 %

Des recherches plus approfondies nous ont montré que :

1° Cette méthode est spécifique pour les détergents non ioniques étudiés; elle permet la séparation des « Pluronics » d'avec les autres détergents anioniques et certains cationiques.

2° Cette méthode permet le dosage des agents de surface non ioniques en eaux d'égouts. Ceci est pour nous le principal intérêt de cette méthode de dosage car elle nous permet de suivre la biodégradation de ces agents tensioactifs par les tests classiques de biodégradation, qu'ils soient dynamiques ou statiques. Par contre cette méthode, au point où en sont nos recherches, ne semblerait pas satisfaisante pour doser directement ces agents de surface dans les eaux naturelles; en effet notre dosage est basé sur des courbes d'étalonnage et il est indispensable de faire une courbe d'étalonnage pour chacun des corps étudiés.

Ainsi, pour une famille donnée de produits non ioniques (« Pluronics ») les courbes d'étalonnage sont différentes pour chacun des produits de la famille (*fig.*).

La méthode de dosage proposée nous a permis d'étudier la biodégradabilité d'un certain nombre d'agents de surface non ioniques polyoxyéthylénés, de types divers. Plusieurs d'entre eux ont été reconnus rapidement biodégradables; par contre, la biodégradabilité de certains autres est pratiquement nulle.

(*) Séance du 24 avril 1972.

(1) Un certain nombre de ces produits (« Emkalyx-Pluronics ») nous ont été fournis par la Société Marles-Kuhlmann-Wyandotte.

(2) N. T. CRABB et H. E. PERSINGER, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, 41, 1964, p. 752.

(3) R. A. GREFF, E. A. SETZKORN et W. D. LESLIE, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, 42, 1965, p. 180.

(4) C. B. SHAFFER et F. H. CRITCHFIELD, *Anal. Chem.*, 19, 1947, p. 32.

(5) D. G. STEVENSON, *Analyst*, 79, 1954, p. 504.

(6) H. HAAKII, D. VON CANDIE et W. MOBUS, *Melliand Textilbericht*, 32, 1951, p. 699.

(7) H. C. EVANS, *Premier Congrès mondial de la Détergence et des produits tensioactifs*, Paris, 1, 1954, p. 202.

(8) H. ÉTIENNE, *Bull. Trim. CEBEDEAU*, 40, 1958/11, p. 159.

(9) B. BALEUX, J. CHUILLON, P. GRAFFIN et J. GUASTALLA, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1135.

(10) VAN DER HOEVE, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 67, 1948, p. 665.

(11) R. V. MAC ALLISTER et R. J. LISK, *Anal. Chem.*, 23, 1951, p. 609.

(12) Y. TAKAYAMA et N. KANEKI, *J. Chem. Soc. Japan. Ind. Chem. Sect.*, 59, 1956, p. 661.

Département
de Physico-chimie colloïdale,
C. N. R. S.,
B. P. n° 5051,
34033-*Montpellier Cedex,*
Hérault.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur une réaction colorée spécifique des aldéhydes α-cétoniques.* Note (*) de Mmes Catherine Rioux-Lacoste, Catherine Izard-Verchère, MM. Paul Rumpf et Claude Viel, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Les composés possédant l'enchaînement —CO—CHO, ou susceptibles de le donner en milieu acide, peuvent être caractérisés et dosés par spectrocolorimétrie au moyen du réactif de Dische à la diphénylamine, dans les conditions utilisées pour le désoxyribose. Les résultats obtenus en faisant varier la nature de l'amine du réactif et celle de l'aldéhyde α-cétonique permettent de proposer la structure **5** pour le produit coloré de la réaction.

Dans le cadre d'une étude de la réaction de Dische et de son mécanisme [(1) à (5)], nous avons montré qu'une coloration verte (λ_m vers 500 et 600 nm) était obtenue avec différents composés furanniques susceptibles de fournir l'enchaînement —CO—CHO par ouverture du cycle en milieu acide dans les conditions de cette réaction (5).

L'exploitation immédiate de ce résultat nous a permis de mettre au point une nouvelle méthode de dosage de l'hydroxyméthylfurfural [(6), (7)] qui peut être appliquée aux boissons alcoolisées et aux jus de fruits.

Poursuivant nos investigations, nous avons cherché à savoir si cette observation était d'une portée générale et permettait d'envisager la caractérisation et éventuellement le dosage des alcoyl-, alcoylidène- et phényl-glyoxals, et plus généralement des composés α-dicarbonylés de ce type, aucune réaction colorée n'étant actuellement, à notre connaissance, spécifique de ces dérivés.

En vue d'une approche du mécanisme de cette réaction, nous avons fait varier la nature de l'amine du réactif et celle du groupement R de l'enchaînement R—CO—CHO.

Tous les alcoyl- et phényl-glyoxals que nous avons préparés dans ce but ont effectivement donné une coloration spécifique permettant leur caractérisation spectrocolorimétrique dans les conditions opératoires préconisées par Dische pour le dosage du désoxyribose (8).

1. Influence de la nature de l'amine. — En ce qui concerne ce premier point, nos résultats montrent un parallélisme étroit entre les réactions observées avec les composés dicarbonylés de type R—CO—CHO et avec ceux qui conduisent à la réaction de Dische proprement dite et qui, comme nous l'avons montré, sont caractérisés par la présence de l'enchaînement H—C(—)(—)—CO—CH=CH—CHO dans leur molécule, ou qui peuvent le fournir dans le milieu réactionnel acide.

Comme dans le cas de la réaction de Dische, une *réaction positive* est observée seulement avec les glyoxals substitués lorsque l'*amine du réactif ne peut être protonée dans le milieu réactionnel acide.* La diphénylamine, la N-méthyldiphénylamine et diverses alcoyldiphénylamines satisfont à cette condition, mais il n'en est pas de même pour des arylamines comme l'aniline et son dérivé N-méthylé, ou encore la diméthyl-2.6 aniline. De même, parmi les alcoyldiphénylamines, seules conduisent à une *réaction négative* celles pour lesquelles les deux sommets *para* sont substitués ou, si un sommet *para* reste libre sur un noyau, celles pour lesquelles sur ce même noyau les deux positions *ortho* sont occupées.

Hormis cette restriction, les diverses alcoyldiphénylamines utilisées ont toujours donné une réaction positive dans les conditions de la réaction de Dische.

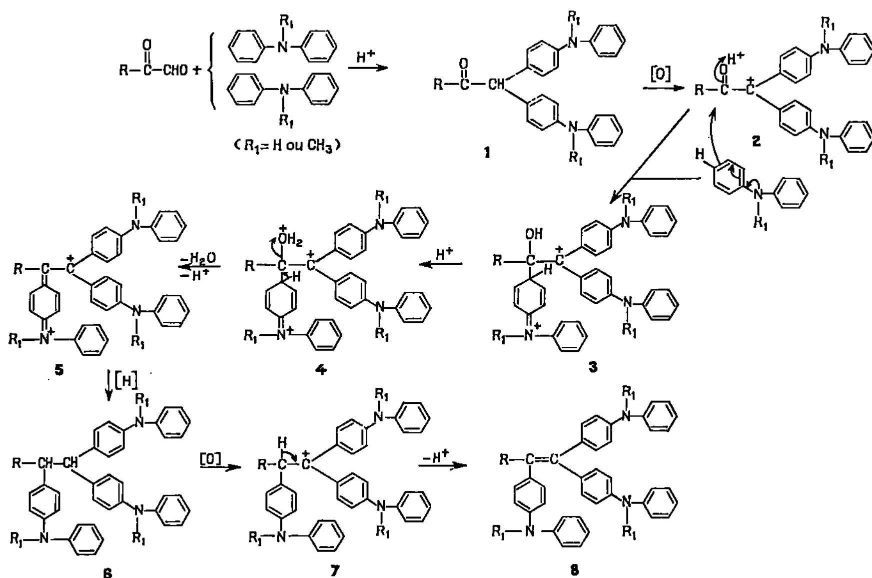
2. Influence de la structure du glyoxal substitué. — L'étude des variations de structure apportées à la chaîne hydrocarbonée de l'aldéhyde α-cétonique a montré qu'une *réaction positive* est obtenue quelle que soit la longueur et la nature du groupement R de l'enchaînement R—CO—CHO. Toutefois, à partir de 11 carbones, l'insolubilité manifeste de l'alcoylglyoxal en milieu aqueux s'oppose à l'utilisation pratique de la réaction.

Par ailleurs, et contrairement à ce que l'on observe lors de la réaction de Dische proprement dite, il n'est pas nécessaire que le carbonyle cétonique du « glyoxal » soit énolisable, pour qu'une réaction positive ait lieu. Ainsi, les phénylglyoxals réagissent spécifiquement, de même que le tertiobutylglyoxal et les divers glyoxals de type R—CH=CH—CO—CHO que nous avons préparés. En outre, il faut signaler qu'une *réaction positive* a été obtenue également avec tous les dérivés furanniques susceptibles de fournir l'enchaînement —CO—CHO par ouverture du cycle en milieu acide dans les conditions de la réaction. De plus, il est à noter que ni le glyoxal, ni les composés monocarbonylés, ni les α-dicétones, ni l'acide glyoxylique, l'acide glycolique et les acides α-cétoniques ne conduisent à une réaction positive, ce qui montre la spécificité du réactif vis-à-vis des aldéhydes α-cétoniques. En revanche, nous avons observé la coloration caractéristique avec l'aldéhyde glycérique et la dihydroxyacétone. Dans les deux cas, le maximum d'absorption est identique à celui que l'on observe avec l'aldéhyde pyruvique. Cela n'a rien de surprenant car l'on sait que la dihydroxyacétone et l'aldéhyde glycérique sont en équilibre en solution, et la déshydratation au détriment de la fonction alcool primaire en β du carbonyle aldéhydique de l'aldéhyde glycérique conduit à la forme énolique de l'aldéhyde pyruvique. Cette interprétation est renforcée par le fait qu'il est bien connu que la dihydroxyacétone réduit la liqueur de Fehling.

Avec l'aldéhyde glycolique, Dische [9] avait signalé également l'apparition d'une coloration verte avec un réactif renfermant de la diphénylamine,

mais en milieu moins acide. Dans les conditions dans lesquelles nous opérons, avec le réactif préconisé par Dische pour le dosage du désoxyribose ([8]) ou avec les réactifs modifiés à la N-méthyldiphénylamine ou à la diméthyl-2.4 diphénylamine [([4]), ([5])], nous n'avons pas constaté, en présence de cet hydroxyaldéhyde, la coloration caractéristique donnée par des glyoxals substitués.

TABLEAU



3. Hypothèse concernant la structure du produit coloré de la réaction. — En plus des précédents résultats, nous avons montré que la solution verte obtenue après réaction selon Dische est décolorée en milieu réducteur (addition de poudre de zinc au milieu réactionnel acide), puis se recolore lorsqu'on l'abandonne à l'air. Toutefois, le spectre d'absorption visible, enregistré 2 h après le début de la recoloration montre la présence d'un nouveau maximum vers 530-600 nm, et la disparition de celui qui caractérise, vers 630-670 nm, la solution colorée après réaction et avant décoloration par réduction.

Tous les résultats que nous avons obtenus permettent de proposer la structure plausible **5** pour le produit coloré de la réaction des glyoxals substitués avec le réactif de Dische, dans les conditions opératoires préconisées par cet auteur pour le dosage du désoxyribose ([8]).

La fonction aldéhyde du glyoxal substitué se condenserait avec un des sommets *para* de deux molécules de diphénylamine. La leucobase formée **1**

serait ensuite oxydée par l'air puis ionisée en milieu acide, le carbocation **2** étant stabilisé par conjugaison. D'autre part, un sommet *para* d'une troisième molécule de diphénylamine subirait une attaque électrophile par le carbonyle cétonique protoné, conduisant à l'intermédiaire **3**, dont la déshydratation catalysée par l'acidité du milieu, aboutirait au cation divalent représenté par le schéma de valence quinonique **4**. La réduction du cation coloré **5** donnerait la leucobase **6** qui, oxydée par l'air, ne pourrait régénérer que le carbocation monovalent **7** stabilisé par une double conjugaison, et pouvant évoluer, par élimination d'un proton, vers la structure éthylénique **8**.

L'absence de réactivité de la triméthyl-2.6.4′ diphénylamine est vraisemblablement due à une gêne stérique des deux méthyles en positions *ortho* rendant impossible la condensation avec le dérivé carbonylé : indépendamment de l'effet d'encombrement direct, l'inhibition de la coplanéité entre le cycle non substitué en *para* et l'atome d'azote s'oppose, en effet, à la conjugaison de cet atome avec le cycle et diminue le caractère nucléphile du carbone *para*.

En conclusion, la coloration spécifique fournie par les glyoxals substitués en présence du réactif de Dische ([8]) ou de réactifs modifiés ([9]) permet, non seulement de caractériser ces dérivés par spectrocolorimétrie, mais encore de procéder à leur dosage en solution hydroalcoolique, vers 600-650 nm, ainsi que nous l'avons vérifié en prenant pour exemple l'aldéhyde pyruvique, le propylglyoxal et le phénylglyoxal.

(*) Séance du 24 avril 1972.

(1) C. Izard, P. Rumpf et C. Viel, *Comptes rendus*, 265, série D, 1967, p. 2107.

(2) C. Izard, P. Rumpf et C. Viel, *Comptes rendus*, 271, série D, 1970, p. 1326.

(3) C. Izard-Verchère, P. Rumpf et C. Viel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2118-2122.

(4) C. Izard-Verchère et C. Viel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2122-2134 et 3092.

(5) C. Izard-Verchère, P. Rumpf et C. Viel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2134-2141 et 3092.

(6) C. Izard-Verchère et C. Viel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972 (sous presse).

(7) C. Izard-Verchère, P. Rumpf et C. Viel, *Industr. alim. agr.*, 89, 1972, p. 3-6.

(8) Z. Dische, *Mikrochemie*, 8, 1930, p. 4-32.

(9) Z. Dische et E. Borenfreund, *J. Biol. Chem.*, 180, 1949, p. 1297-1300.

Centre d'Études et de Recherches
de Chimie Organique Appliquée,
2, rue Henry-Dunant,
94-Thiais, Val-de-Marne.

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude des pyrochlores de thallium non stœchiométriques* $Tl_{1-x}(Ta_{1+x}W_{1-x})O_6$. Note (*) de MM. **Gérard Allais**, **Claude Michel** et **Bernard Raveau**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'obtention des pyrochlores non stœchiométriques $Tl_{1+x}(Ta_{1+x}W_{1-x})O_6$ avec $0 \leq x \leq 1$ met en évidence le passage continu d'un pyrochlore de type I ($x = 1$) à un pyrochlore de type II ($x = 0$). L'étude cristallographique du pyrochlore intermédiaire $Tl_{1,50}(Ta_{1,50}W_{0,50})O_6$ permet de déterminer la répartition des ions thallium dans les différents sites.

Nos précédentes études des systèmes $TlMO_3$-OW_3 (M = Ta et Nb) [(1), (2)] mettent en évidence deux types de pyrochlores lacunaires dont les formulations limites sont $Tl_2M_2O_6$ et $TlMWO_6$ que nous noterons respectivement de types I et II. Nous exposons ici les résultats relatifs aux problèmes de non stœchiométrie pour les pyrochlores du système $TlTaWO_6$-$Tl_2Ta_2O_6$.

Les différentes compositions de ce système ont été obtenues par réaction à l'état solide entre les oxydes WO_3, Ta_2O_5 et le carbonate de thallium à 550°C pendant plusieurs heures, puis à 850°C pendant environ 2 h. Un excès de carbonate de thallium (2 à 3 % en masse), par rapport aux proportions stœchiométriques est cependant nécessaire pour compenser la perte de masse due à un léger départ d'oxyde Tl_2O au cours de la réaction. Les propriétés d'échanges d'ions de ces composés (3), permettent un dosage rapide et précis du thallium pour chaque composition.

Dans ces conditions, nous obtenons, après trempe à l'air, un pyrochlore non stœchiométrique $Tl_{1+x}(Ta_{1+x}W_{1-x})O_6$ dont le domaine d'homogénéité $0 \leq x \leq 1$ a déjà été décrit précédemment (2).

L'étude de l'évolution du paramètre *a* de la maille cubique en fonction de x [(2), (4)] montre que ce dernier croît de façon sensiblement linéaire lorsque la teneur en thallium augmente, pour $0 \leq x < 0{,}80$. Au-delà de $x = 0{,}80$, un changement de pente important est observé. Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus par R. de Pape et coll. (4) dans le cas des pyrochlores $Tl_xTaO_{2+x}F_{1-x}$.

Les études cristallographiques précédentes des pyrochlores lacunaires limites $A_2B_2X_6$ de type I [(5), (6)], et des pyrochlores AB_2X_6 de type II [(4), (7), (8), (9), (10)], montrent que ces deux structures possèdent une même charpente d'octaèdres BX_6 et diffèrent principalement par la position des éléments d'insertion A dans cette charpente. D'après ces auteurs,

les éléments A occupent dans la maille cubique correspondant au groupe spatial F d 3 m, O_h^7 (origine en $\bar{3}$ m) les positions 16 c et 8 a respectivement pour les pyrochlores $A_2B_2X_6$ et AB_2X_6. Dans une étude cristallographique récente des composés AB_2X_6 et plus particulièrement des pyrochlores TlM_2O_5F (M = Ta et Nb), R. de Pape et coll. [11] montrent que les ions thallium occupent non pas les sites 8 a, mais sont répartis sur les sites 32 e au voisinage de ces derniers. Si la détermination des positions atomiques des éléments constituant la charpente (Ta, W) O_6 des pyrochlores Tl_{1+x} $(Ta_{1+x} W_{1-x})$ O_6, ne pose pas de problème particulier, il n'en est pas de même de la localisation des ions thallium qui peuvent occuper pour $0 < x < 1$ simultanément, plusieurs des sites. C'est pourquoi il nous a semblé intéressant d'étudier plus particulièrement une composition intermédiaire telle que le pyrochlore $Tl_{1,50}$ $(Ta_{1,50} W_{0,50})$ O_6.

La densité observée,

$$d_{exp} = 8,65,$$

implique huit motifs $Tl_{1,50}$ $(Ta_{1,50} W_{0,50})$ O_6 ($d_{th} = 8,74$) dans la maille cubique de paramètre $a = 10,52_3$ Å.

L'étude structurale de ce composé a été effectuée à partir des diffractogrammes obtenus à l'aide de la radiation K_αCu. Les intensités des raies ont été mesurées par comptage ou par planimétrage, sur plusieurs échantillons enrobés dans de la graisse, afin d'éliminer tout phénomène d'orientation préférentielle. Le facteur de reliabilité calculé sur les intensités tient compte des 28 premières réflexions, soit 35 hkl. Les facteurs de diffusion des différents ions sont tirés des tables établies par Cromer et Waber [12].

Plusieurs hypothèses de répartitions des douze ions Tl^+ dans les sites de la maille cubique peuvent être envisagées :

1° Localisation des ions thallium sur un seul type de sites (32 e) (coordonnées réduites x, x, x), de positions intermédiaires entre les sites 8 a (1/8, 1/8, 1/8) et les sites 16 c (0, 0, 0).

2° Distribution des ions thallium entre deux types de sites. Dans cette seconde hypothèse, plusieurs cas doivent être distingués :

a. n Tl en 8 a et $(12 - n)$ Tl en 16 c;

b. n Tl en 32 e, au voisinage des sites 8 a ($x < 1/8$ ou $x > 1/8$) et $(12 - n)$ Tl en 16 c;

c. n Tl en 8 a et $(12 - n)$ Tl en 32 e, au voisinage des sites 16 c ($x > 0$);

d. n Tl en 32 e, au voisinage des sites 8 a ($x < 1/8$ ou $x > 1/8$) et $(12 - n)$ Tl en 32 e au voisinage des sites 16 c ($x > 0$).

Des calculs de facteurs de structures effectués pour différentes valeurs de n et x, conduisent à un accord satisfaisant entre les intensités observées et calculées, pour les positions atomiques et les agitations thermiques données dans le tableau.

TABLEAU

Ta, W (a)	Ta, W B (Å)²	O (a)	O B (Å)²	Tl (a)	Tl (b)	Tl B (Å)²	Tl (c) (*)	RI
16 d (1/2, 1/2, 1/2)	1	48 f u 1/8, 1/8 u = 0,435	1	32 c : $x = 0,17$; 32 e : $x = 0,021$	4 ; 8	0,8	–	0,09
				32 e : $x = 0,17$; 16 c	4 ; 8	0,8	$\beta = 99.10^{-4}$; $\beta' = 81.10^{-4}$	0,08

(*) $\beta = \beta_{11} = \beta_{22} = \beta_{33}$; $\beta' = \beta_{12} = \beta_{13} = \beta_{23}$.

(a) : Positions atomiques.

(b) : Répartitions des ions Tl^+.

(c) : Agitation anisotrope.

Ces résultats montrent que les deux hypothèses 2 *b* et 2 *d* conduisent à des facteurs de reliabilité très acceptables :

$$R_I^{2b} = 0{,}08, \qquad R_I^{2d} = 0{,}09.$$

Il est très intéressant de remarquer qu'une faible valeur de ce facteur n'a pu être obtenue pour les ions Tl^+ localisés en 16 *c* (hypothèse 2 *b*) qu'en introduisant une agitation thermique anisotrope. Les déplacements maximaux de l'ion thallium, calculés à partir des valeurs de β et β' montrent que celui-ci présente une agitation importante suivant la direction $\langle 111 \rangle$ ($\Delta l = 0{,}38$ Å) alors que les déplacements perpendiculaires à cet axe sont relativement faibles ($\Delta l = 0{,}1$ Å).

Un calcul analogue en utilisant pour les ions thallium des sites 16 *c*, un facteur d'agitation isotrope ($B_{Tl} = 0{,}8$ Å^2) conduit en effet à une valeur notablement plus élevée du facteur de reliabilité $R_I = 0{,}16$.

La valeur $x = 0{,}021$, obtenue pour les ions thallium situés au voisinage des sites 16 *c*, dans le cas de l'hypothèse 2 *d*, est de plus compatible avec ces résultats; elle montre en effet que les ions thallium sont écartés des sites 16 *c*, suivant la direction $\langle 111 \rangle$ d'une distance pratiquement identique au déplacement obtenu en agitation anisotrope (2 *b*). Il n'est donc pas possible de trancher entre ces deux hypothèses qui sont d'ailleurs très voisines. Par contre, des essais de calculs, envisageant d'autres hypothèses que 2 *b* et 2 *d*, conduisent à des facteurs de reliabilité élevés. Ainsi par exemple, pour une répartition identique des ions thallium en 8 *a* et 16 *c*, avec un facteur d'agitation isotrope ($B = 0{,}8$ Å^2), nous obtenons un facteur R très élevé $R_I = 0{,}29$.

Nous avons mis en évidence au cours de cette étude, l'occupation simultanée de deux types de sites (8 *a*-32 *e*) et (16 *c*-32 *e*) par les ions thallium. La valeur du paramètre $x = 0{,}17$ pour les ions Tl^+ situés en (8 *a*-32 *e*) est très différente de celle établie par R. de Pape et coll. [11] dans le cas des pyrochlores limites TlM_2X_6, pour lesquels $x = 0{,}09$. Cette différence peut être expliquée par la présence simultanée d'ions thallium en (8 *a*-32 *e*) et (16 *c*-32 *e*), impliquant ainsi un déplacement des ions Tl^+ (8 *a*-32 *e*), suivant ⟨111⟩ dans la direction opposée aux sites (16 *c*-32 *e*).

Une étude des différentes compositions intermédiaires est actuellement en cours et devrait permettre d'établir une loi de distribution des ions thallium dans les divers types de sites de la structure pyrochlore.

(*) Séance du 17 janvier 1972.

(1) C. MICHEL et B. RAVEAU, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 323.

(2) G. DESGARDIN, M. HERVIEU, C. MICHEL et B. RAVEAU, Assemblée générale de la S. C. F., Rouen, mai 1970.

(3) M. HERVIEU, C. MICHEL et B. RAVEAU, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 3939.

(4) J. L. FOURQUET, G. ORY, G. GAUTHIER et R. DE PAPE, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 773.

(5) G. DESGARDIN, M. HERVIEU et B. RAVEAU, *Rev. Chim. minér.*, 8, 1971, p. 139.

(6) J. M. LONGO, P. M. RACCAH et J. B. GOODENOUGH, *Mat. Res. Bull.*, 4, 1969, p. 191.

(7) C. MICHEL, *Thèse 3e cycle*, Caen, juin 1971.

(8) D. BABEL, A. PAUSEWANG et W. VIEBAHN, *Z. Naturforshung*, 22, 1967, p. 1219.

(9) M. HERVIEU et B. RAVEAU, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1568.

(10) M. HERVIEU, *Thèse 3e cycle*, Caen, mars 1971.

(11) R. DE PAPE et coll., *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 747.

(12) DON T. CROMER et J. T. WABER, *Acta Cryst.*, 18, 1965, p. 104.

Laboratoire
de Chimie minérale industrielle,
Groupe de Cristallographie
et Chimie du Solide,
U. E. R. Sciences,
Université de Caen,
esplanade de la Paix,
14-Caen,
Calvados.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude partielle du système* Li_2O-$LiFeO_2$-O_2. *Formation d'une solution solide ferrate III de lithium-ferrate IV de lithium.* Note (*) de M. **Gilbert Demoisson**, M[lle] **Nicole Tannières**, MM. **Charles Gleitzer** et **Jacques Aubry**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'oxydation de mélanges $LiFeO_2 + n\,Li_2O$ $(0 < n < 2)$ conduit à un système biphasé comprenant Li_5FeO_4 et une solution solide $L_{1,5+0,5x}Fe_{1,5-0,5x}O_3$ cubique type NaCl désordonnée. Les pressions mises en jeu ne permettent pas de dépasser la valeur $x = 0,57$. Une partie du diagramme de phases correspondant est déduite de ces résultats.

Dans le cadre d'une étude des composés oxygénés du fer au degré d'oxydation IV, nous décrivons ici les résultats obtenus dans le cas du lithium.

La seule étude antérieure est celle de R. Scholder qui obtient le méta-ferrate Li_2FeO_3 par action de la lithine LiOH sur le ferrate VI de potassium ([1]). Mais cet auteur ne donne aucune indication structurale et se borne à préciser que le composé obtenu est noir et s'hydrolyse rapidement, à température ambiante, avec dégagement d'oxygène.

Nous avons signalé brièvement en 1962 que l'oxydation de $LiFeO_2$ en présence de Li_2O conduit à un composé contenant de l'oxygène actif imputable à une élévation du degré d'oxydation du fer ([2]). Nous reprenons ci-dessous ces résultats plus en détail.

La méthode employée consiste à traiter un mélange $LiFeO_2 + n\,Li_2O$ par l'oxygène gazeux en autoclave. En dehors de la composition du mélange les principaux paramètres expérimentaux sont les suivants : température, pression d'oxygène, degré d'humidité.

Les essais réalisés permettent de conclure les points suivants :

— la teneur en oxygène actif augmente avec la température jusque vers 700°C, puis décroît rapidement au-delà conformément à un phénomène de dissociation thermique;

— la pression d'oxygène est un facteur favorable, mais son action est surtout marquée entre 1 et 100 bars. Au-delà, et jusqu'à 200 bars, il n'y a plus de modification notable;

— l'humidité des réactifs, ou des gaz, est néfaste. Les meilleurs résultats sont obtenus en présence d'un desséchant.

Les produits de la réaction sont analysés chimiquement. Le degré d'oxydation du fer est déterminé comme suit : attaque par l'acide perchlorique à chaud, ce qui libère de l'oxygène; ce gaz est entraîné par un courant d'azote, soigneusement désoxygéné, vers une colonne de cuivre immergé dans une solution d'ammoniaque additionnée de chlorure d'ammonium. Les ions cuivreux provenant de l'oxydation du métal sont dosés, après soutirage et passage au stade cuivrique, par complexo-

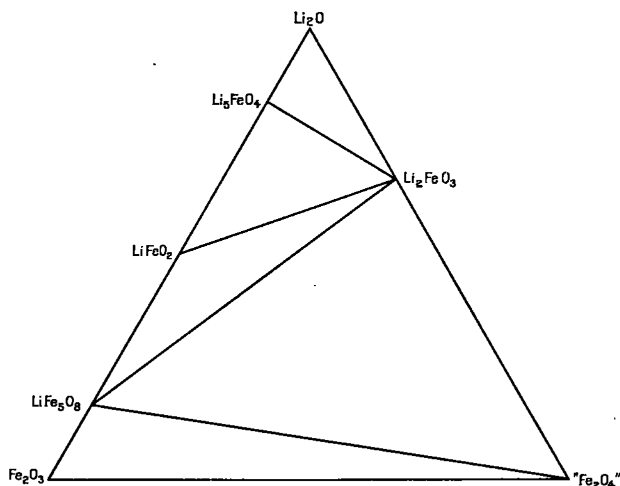


Fig. 1

métrie (EDTA) en présence de l'indicateur P. A. N. Les détails de ce dosage seront publiés par ailleurs [3]. La méthode classique par oxydation des ions chlorure ou iodure donne des résultats par défaut à cause de pertes d'oxygène actif pendant la dissolution. Il va de soi que l'absence de peroxyde de lithium a été vérifiée. On sait d'ailleurs qu'il ne se forme pas par action de l'oxygène sous pression sur Li_2O [5].

Les rayons X montrent que les produits obtenus sont biphasés, quel que soit n compris entre 0 et 2. Ils contiennent le composé Li_5FeO_4 précédemment décrit [4] et une phase cubique, type NaCl, de paramètre variable avec la teneur en oxygène actif. Il s'agit donc d'une solution solide entre $LiFeO_2$ et Li_2FeO_3 qui peut se formuler $Li_{1,5+0,5x}\,Fe_{1,5-0,5x}\,O_3$. La valeur maximale de x observée ici est de 0,57. Cette phase contenant du fer aux degrés d'oxydation III et IV prolonge la solution solide FeO-$LiFeO_2$ qui contient du fer aux degrés d'oxydation II et III [7]. L'augmentation du degré d'oxydation du fer est liée à la teneur croissante en lithium : c'est le phénomène bien connu d'induction de valence.

Il en résulte le diagramme de phases partiel donné par la figure 1, compte tenu des remarques suivantes :

— L'oxydation de Li_5FeO_4 est très limitée, et fait apparaître une solution solide du type ci-dessus mais de paramètre correspondant à une valeur de x proche de 1. Il est donc raisonnable de considérer l'existence d'un domaine à trois phases : Li_2O, Li_5FeO_4, Li_2FeO_3.

— L'oxydation de $LiFeO_2$ est encore plus faible. Le caractère ferrimagnétique de $LiFe_5O_8$ permet de déceler cet oxyde à l'état de traces.

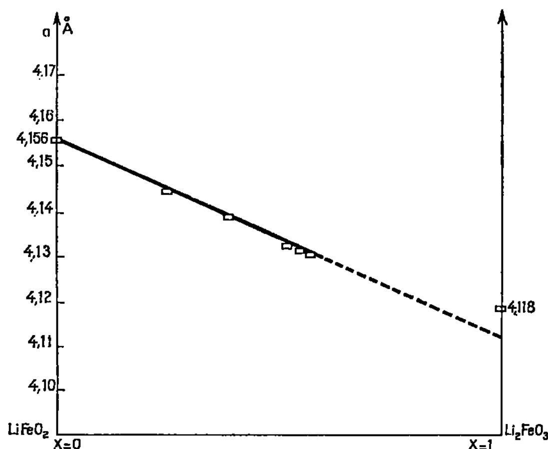


Fig. 2

Le paramètre de la solution solide suit sensiblement la loi de Vegard, comme le montre la figure 2. La valeur pour $x = 1$ est celle qui correspond à l'oxydation de Li_5FeO_4; elle est sensiblement au-dessus de la valeur extrapolée à partir des solutions solides atteintes dans le domaine biphasé.

L'étude se poursuit par la recherche d'une méthode permettant d'isoler la solution solide seule, c'est-à-dire sans Li_5FeO_4, afin d'étudier ses propriétés physiques. Il est clair que la difficulté d'oxyder le fer en présence de lithium est liée au caractère faiblement électropositif de ce dernier comparé aux autres alcalins avec lesquels des ferrates IV, V et VI sont connus depuis longtemps ([6]). Dans Li_5FeO_4 d'autre part on aurait pu s'attendre à une oxydation facilitée par la forte proportion de lithium, mais le fer tétravalent n'accepte pas facilement la coordinence 4 imposée par la structure de ce composé; quant aux degrés d'oxydation plus élevés ils nécessitent vraisemblablement des pressions d'oxygène beaucoup plus grandes.

En solution aqueuse nous avons vérifié la décomposition instantanée de ferrate VI de lithium préparé par double décomposition entre une solution de ferrate VI de potassium et une solution de perchlorate de lithium.

(*) Séance du 17 avril 1972.
(1) R. Scholder, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 283, 1956, p. 338.
(2) J. Aubry, G. Demoisson et C. Gleitzer, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 698.
(3) J.-M. Lecuire et G. Demoisson (à paraître).
(4) G. Demoisson, F. Jeannot, C. Gleitzer et J. Aubry, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 458.
(5) *Nouveau Traité de Chimie minérale*, II, Masson, Paris, 1966, p. 56.
(6) R. Scholder, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1112; K. Wahl, W. Klemm et G. Wehrmeyer, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 285, 1956, p. 331.
(7) R. Collongues et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 143.

Laboratoire de Chimie
du Solide,
associé au C. N. R. S. n° 158,
Service de Chimie minérale A,
Université de Nancy I,
Case officielle n° 72,
54-Nancy 01,
Meurthe-et-Moselle.

CHIMIE STRUCTURALE ORGANIQUE. — *Interactions intramoléculaires* (1). *Calcul des constantes de couplage RMN par les méthodes de Pople et Santry et des perturbations finies. Application au cyclohexène.* Note (*) de M. Guy Pouzard, présentée par M. Henri Normant.

Les constantes de couplage RMN entre protons du cyclohexène ont été calculées par les deux méthodes citées. Elles donnent des résultats comparables et en bon accord avec les données expérimentales.

Dans le cadre des études conformationnelles de dérivés cyclohexéniques entreprises au laboratoire [(2), (3)], nous avons mis au point le programme de calcul des constantes de couplage RMN par les méthodes de Pople et Santry (4) et des perturbations finies [(5), (6)], en vue d'étayer les études RMN expérimentales.

1. Méthodes de calcul. — Les deux méthodes utilisent la théorie des orbitales moléculaires. Celles-ci sont déterminées à l'aide de la méthode CNDO/2 (7) dont le programme nous a été fourni par le Q. C. P. E. (8).

Toutes les constantes calculées ne faisant intervenir que des protons, nous avons limité l'hamiltonien de perturbation au terme de contact de Fermi. Dans ces conditions, la constante de couplage entre deux noyaux N et N′ s'écrit dans la méthode de Pople et Santry :

$$J_{NN'} = -\frac{64}{9}\beta^2 h \gamma_N \gamma_{N'} \sum_i^{\text{occ.}} \sum_j^{\text{vides}} \frac{1}{{}^3\Delta E_{i \to j}} \times \sum_{\lambda, \mu, \nu, \sigma} C_{i\lambda} C_{j\mu} C_{j\nu} C_{i\sigma} \langle \Phi_\lambda \mid \delta(r_{kN}) \mid \Phi_\mu \rangle \langle \Phi_\nu \mid \delta(r_{kN'}) \mid \Phi_\sigma \rangle,$$

où les constantes β, h, γ_N représentent le magnéton de Bohr nucléaire, la constante de Planck et le rapport gyromagnétique du noyau N respectivement. La sommation sur i porte sur les orbitales moléculaires doublement occupées de l'état fondamental et la sommation sur j porte sur les orbitales moléculaires vides. ${}^3\Delta E_{i \to j}$ représente l'énergie de transition entre l'état monoélectronique excité résultant du passage d'un électron de l'orbitale moléculaire ψ_i dans l'orbitale moléculaire ψ_j. La sommation sur λ, μ, ν, σ porte sur toutes les orbitales atomiques de base telles que Φ_λ. Enfin $\delta(r_{kN})$ représente la fonction de Dirac de l'électron k sur le noyau N. Seuls les états excités triplets monoélectroniques sont pris en compte dans cette méthode, et il n'est pas fait d'interaction de configuration.

Dans la méthode des perturbations finies, la constante s'écrit

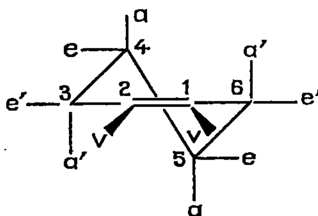
$$J_{NN'} = \frac{16}{9} \beta^2 \gamma_N \gamma_{N'} s_N^2(0) s_{N'}^2(0) \left[\frac{\rho_{s_N s_N}(h_{N'})}{h_{N'}} \right],$$

où $s_N^2(0)$ représente la densité électronique sur le noyau N et $\rho_{s_N s_N}(h_{N'})$ la densité de spin électronique sur ce même noyau lorsqu'une perturbation $h_{N'}$ est présente sur le noyau N'.

La différence fondamentale entre les deux méthodes réside dans le fait que la méthode des perturbations finies ne nécessite pas la connaissance des états excités de la molécule. De ce fait, elle doit être mieux adaptée au calcul des constantes de couplage à partir des fonctions d'onde de la méthode CNDO/2 qui est une méthode SCF semi-empirique, paramétrisée pour l'état fondamental des molécules et non pour les états excités ([7]).

Cependant, elle offre l'inconvénient majeur de nécessiter une répétition du calcul, autant de fois qu'il y a de noyaux étudiés de types différents dans la molécule. Par contre, la méthode de Pople et Santry fournit toutes les constantes de couplage désirées en un seul calcul.

2. Résultats. — La figure ci-dessous donne la numérotation des atomes de carbone et les symboles désignant les protons. La géométrie est celle déterminée par spectrométrie microonde ([9]).



Le tableau suivant rassemble tous les résultats obtenus par les deux méthodes pour les différents couplages $^3J_{HH}$, $^4J_{HH}$, et $^5J_{HH}$.

Constantes ^3J. — Les deux méthodes sont qualitativement en accord sur les valeurs relatives des constantes ^3J. La valeur expérimentale la plus récente pour la constante entre protons vinyliques, donnée par Cooper et coll. ([10]) est de 10,1 Hz en bon accord avec la valeur calculée par les deux méthodes. Les autres constantes ^3J présentent des variations en accord avec les résultats expérimentaux donnés par Abraham et coll. ([11]) dans l'étude des conduritols (cyclohexènes substitués par des groupements hydroxyle en positions 3, 4, 5 et 6). En particulier, la constante $^3J_{aa}$ des carbones 4,5 est supérieure à la constante $^3J_{a'a}$ des protons en 3,4 et la constantes $^3J_{a'e}$ des protons des carbones 3,4 est supérieure à la constante $^3J_{ae}$ des protons en 4,5.

TABLEAU

Constantes de couplage ^3J, ^4J, ^5J *calculées entre les protons du cyclohexène* (en Hz)
(Les valeurs obtenues par la méthode de Pople et Santry sont entre parenthèses.)

Types de constantes	Nature du couplage	Numéros des carbones portant les protons couplés			
		1-2	2-3	3-4	4-5
^3J.......	J_{vv}	11,0 (9,29)	–	–	–
	$J_{ve'}$	–	4,87 (4,00)	–	–
	$J_{va'}$	–	0,26 (0,22)	–	–
	$J_{a'a}$; J_{aa}	–	–	15,9 (13,8)	17,1 (19,1)
	$J_{a'e}$; J_{ae}	–	–	5,12 (3,97)	1,82 (2,02)
	$J_{e'a}$; J_{ea}	–		5,33 (4,68)	1,82 (2,02)
	$J_{e'e}$; J_{ee}	–	–	0,92 (0,91)	3,36 (2,94)
		1-3	2-4	3-5	
^4J.......	$J_{ve'}$; J_{ve}	0,74 (0,51)	1,52 (0,91)	–	
	$J_{va'}$; J_{va}	0,33 (0,31)	—0,06 (0,00)	–	
	$J_{a'a}$	–	–	—0,68 (—1,87)	
	$J_{a'e}$	–	–	—0,10 (—0,12)	
	$J_{e'a}$	–	–	—0,09 (—1,12)	
	$J_{e'e}$	–	–	1,44 (1,08)	
		2-5	3-6		
^5J.......	J_{ve}	0,85 (1,10)	–		
	J_{va}	0,14 (0,10)	–		
	$J_{a'a'}$	–	5,78 (8,89)		
	$J_{a'e'}$	–	2,94 (5,12)		
	$J_{e'a'}$	–	2,94 (5,12)		
	$J_{e'e'}$	–	0,43 (1,68)		

Constantes ^4J. — Pour les constantes $^4J_{35}$, l'accord qualitatif avec l'expérience [11] est encore bon. En particulier, on retrouve par le calcul l'existence d'un couplage $^4J_{ee}$ en W qui explique la valeur élevée calculée (1,44 Hz) et expérimentale (2,1 Hz). Par contre, les constantes ^4J calculées pour le cyclohexène ne sont pas en accord avec les constantes ^4J expérimentales trouvées dans les conduritols et impliquant les protons vinyliques. Le calcul trouve ces constantes positives (0,74 et 0,33 Hz) alors que l'expérience donne des valeurs négatives (—2,1 et —0,5 Hz) dans ces composés.

Constantes ^5J. — Il est intéressant de noter la valeur calculée élevée des constantes $^5J_{a'a'}$ et $^5J_{a'e'}$ à travers la liaison π. On retrouve de telles valeurs dans le dihydronaphtalène 1-4 pour lequel des constantes $^5J_{a'e'}$ de l'ordre de 8 Hz et des constantes $^5J_{a'a'}$ de l'ordre de 9,6 Hz sont observées [12].

Dans des dérivés cycliques avec une seule liaison π séparant les constantes ^5J, les valeurs expérimentales sont comprises entre 3 et 4 Hz pour les constantes $^5J_{aa}$, entre 2 et 3 Hz pour les constantes $^5J_{ae}$, alors que les valeurs de $^5J_{ee}$ sont généralement inférieures à 1 Hz ([13]). La grandeur observée de cette constante peut être un guide précieux d'analyse lorsque le cycle porte un substituant en position 3.

3. CONCLUSION. — Qualitativement les deux méthodes donnent une description correcte des constantes de couplage du cyclohexène. Cependant, par rapport à l'expérience, les valeurs données par la méthode de Pople et Santry sont souvent quantitativement moins bonnes que celles obtenues par la méthode des perturbations finies. Ce désaccord a deux origines : *a.* la mauvaise description des états excités, due à l'application directe de la formule de Pople et Santry dans laquelle il n'est pas tenu compte de l'interaction de configuration; *b.* la paramétrisation de la méthode CNDO/2 qui est faite sur l'état fondamental, alors que l'on utilise aussi les états excités pour lesquels une paramétrisation différente est nécessaire ([14]). La méthode des perturbations finies est donc préférable pour le calcul des constantes de couplage RMN. Cependant, elle demande beaucoup plus de temps de calcul, ce qui limite son utilisation soit à des molécules symétriques, soit à l'étude d'un type de couplage bien déterminé dans une molécule ou mieux, dans une série de molécules homologues.

(*) Séance du 24 avril 1972.

(1) Partie XVIII, Partie XVII, *cf.* ([15]).
(2) J. P. AYCARD, H. BODOT et R. LAURICELLA, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3516.
(3) J. P. AYCARD, H. BODOT, R. GARNIER, R. LAURICELLA et G. POUZARD, *Organic Magnetic Resonance*, 2, 1970, p. 7.
(4) J. A. POPLE et D. P. SANTRY, *Molec. Phys.*, 8, 1964, p. 1.
(5) J. A. POPLE. J. W. MC IVER et N. S. OSTLUND, *J. Chem. Phys.*, 49, 1968, p. 2960.
(6) J. A. POPLE, J. W. MC IVER et N. S. OSTLUND, *J. Chem. Phys.*, 49, 1968, p. 2965.
(7) J. A. POPLE, D. L. BEVERIDGE et P. A. DOBOSH, *J. Chem. Phys.*, 47, 1967, p. 2026.
(8) P. A. DOBOSH, *Quantum Chemical Program exchange*, programme CNINDO n° 141.
(9) T. OOATA et K. KOZIMA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 42, 1969, p. 1263.
(10) M. A. COOPER et S. L. MANATT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 6325.
(11) R. J. ABRAHAM, H. GOTTSCHALCK, H. PAULSEN et W. A. THOMAS, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 6268.
(12) R. R. FRASER, *Can. J. Chem.*, 38, 1960, p. 549.
(13) M. BARFIELD et B. CHAKRABARTI, *Chem. Rev.*, 69, 1969, p. 757.
(14) A. H. COWLEY et W. D. WHITE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 1913.
(15) G. POUZARD, M. RAJZMANN, H. BODOT et L. PUJOL, *Organic Magnetic Resonance* (à paraître).

Laboratoire
de Chimie organique structurale
associé au C. N. R. S. n° 109,
Université de Provence,
Centre de Saint-Jérôme,
traverse de la Barasse,
13-Marseille, 13e,
Bouches-du-Rhône.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Les perhydrosélénazines*-1.3. Note (*) de MM. Claude Draguet et Marcel Renson, présentée par M. Georges Champetier.

Nous décrivons la synthèse de perhydrosélénazines-1.3, par réaction de l'amino-3 propane sélénol-1 sur des dérivés carbonylés. Les perhydrosélénazines obtenus se trouvent sous la forme tautomère cyclique. La benzoylation dans la pyridine donne des composés de N-benzoylation. La benzoylation dans la soude conduit à une hydrolyse du cycle avec formation de N-Se-dibenzoyl-amino-3 propane sélénol-1.

La mise au point d'une méthode générale de synthèse des sélénazolidines [(1) à (4)] nous a incités à tenter de réaliser la préparation du cycle homologue à six chaînons, le cycle perhydrosélénazine-1.3, encore inconnu (III). Le principe de cette synthèse repose sur la réaction de l'amino-3 propane sélénol-1 avec des dérivés carbonylés. Toutefois, en raison des échecs essuyés par Bergmann (5) lors d'essais de préparation de l'amino-3 propane thiol à partir d'azétidine, nous avons préféré préparer l'amino-3 propane sélénol-1 encore inconnu par une voie plus longue mais plus sûre. Cette voie est parallèle à celle que nous avons utilisée pour l'obtention du β-amino-isopropylsélénol (3), *via* les composés (I) et (II).

Diséléniure de diphtalimido-3.3' propyle-1.1' (I), solide incolore, F 88° (Rdt 65 %) ($C_{22}H_{20}O_4N_2Se$), calculé %, C 49,5; H 3,7, trouvé %, C 49,4; H 3,7.

Dichlorhydrate du diséléniure de diamino-3.3' propyle-1.1' (II), solide jaunâtre (Rdt quantitatif), se décompose à la chaleur.

Le sélénol, obtenu par réduction du diséléniure (II) au moyen de sodium dans l'ammoniac liquide, n'a pas été isolé en raison de son oxydabilité marquée, et a été condensé directement avec les dérivés carbonylés.

Nous avons préparé quelques perhydrosélénazines-1.3 substituées en 2, selon la technique générale suivante :

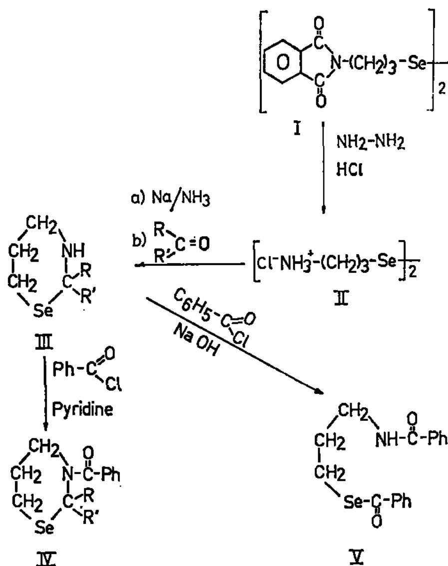
On dissout 9 g (0,025 mole) du dichlorhydrate (II) dans 100 ml d'ammoniac liquide. On y ajoute du sodium par petites portions jusqu'à coloration persistante, puis on neutralise l'excès de sodium par du chlorure d'ammonium. Après évaporation complète de l'ammoniac, le résidu est traité par la quantité stœchiométrique de dérivé carbonylé dissous dans 50 ml de benzène, puis chauffé une heure à reflux.

Après filtration et évaporation du solvant, le résidu est purifié par distillation ou recristallisation.

a. Méthyl-2 perhydrosélénazine-1.3 (III, R : H, R′ : CH_3), $É_{25}$ 102°, huile jaunâtre; Rdt 49 %; $C_5H_{11}NSe$, calculé %, C 36,8; H 6,7; trouvé %, C 37,2; H 6,6;

b. Pentaméthylène-2.2 perhydrosélénazine-1.3 [III, R + R′ = — $(CH_2)_5$], $É_{0,1}$ 85°, huile jaunâtre; Rdt 82 %; $C_9H_{17}NSe$, calculé %, C 49,6; H 7,8; trouvé %, C 50,1; H 8,1;

c. Phényl-2 perhydrosélénazine-1.3 (III, R : H, R′ = C_6H_5), F 64°, cristaux jaunâtres; Rdt 53 %; $C_{10}H_{13}NSe$, calculé %, C 53,1; H 5,8; trouvé %, C 53,3; H 5,9;



d. *p*-chlorophényl-2 perhydrosélénazine-1.3 (III, R = H, R′ = *p*-Cl C_6H_4), F 85°, cristaux jaunâtres; Rdt 21 %; $C_{10}H_{12}ClNSe$, calculé %, C 46,1; H 4,6; trouvé %, C 46,1; H 4,6;

e. *p*-bromophényl-2 perhydrosélénazine-1.3 (III, R = H, R′ = *p*-Br–C_6H_4), F 78°, cristaux jaunâtres; Rdt 32 %; $C_{10}H_{12}BrNSe$, calculé %, C 39,4; H 4,0; trouvé %, C 39,7; H 4,1.

Les perhydrosélénazines-1.3 donnent quantitativement avec l'isothiocyanate de phényle, en solution alcoolique, des phénylthiourées caractéristiques sur le NH libre, elles-mêmes analysées :

Phénylthiourée de (III *a*) : F 102°, cristaux jaunes; $C_{12}H_{16}N_2SSe$, calculé %, C 48,1; H 5,3; trouvé %, C 48,0; H 5,4.

Phénylthiourée de (III *c*) : F 128°, cristaux jaunes; $C_{17}H_{18}N_2SSe$, calculé %, C 56,4; H 5,0; trouvé %, C 56,7; H 5,1.

Phénylthiourée de (III *d*) : F 134°, cristaux jaunes; $C_{17}H_{17}ClN_2SSe$, calculé %, C 51,5; H 4,3; trouvé %, C 51,6; H 4,5;

Phénylthiourée de (III *e*) : F 165°, cristaux jaunes; $C_{17}H_{17}BrN_2SSe$, calculé %, C 46,3; H 3,9; trouvé %, C 46,2; H 4,3.

Contrairement notamment à la phényl-2 perhydrothiazine correspondante ([5]) le spectre infrarouge des perhydro sélénazines préparées ne présente aucune vibration vers 1650 cm^{-1} révélatrices de la présence d'une base de Schiff, caractéristique d'une forme tautomère ouverte, même dans les dérivés arylés en 2, où cette forme ouverte serait stabilisée par résonance. De plus, on ne détecte dans ces dérivés arylés aucun signal en résonance magnétique nucléaire au-delà de $7,5.10^{-6}$, alors que le proton d'une benzaldimine (forme ouverte) devrait se marquer au-delà de 8.10^{-6}. Par contre, le groupement NH de ces substances, présent uniquement dans la forme cyclique, est nettement visible en infrarouge et en RMN. Spectre RMN de la phényl-2 perhydrosélénazine ($CDCl_3$, δ, parties par million) : 1,1-1,9 (*m*, 3, H_5 + NH); 2,7-3,7 (*m*, 4, H_4 et H_6); 5, 68 (*s*, 1, H_2); 7,15-7,45 (*m*, 5, H benzéniques). (Le δ du NH des sélénazolidines se trouve vers 2.10^{-6}). De manière absolument parallèle aux sélénazolidines ([2]), *la benzoylation dans la pyridine* du dérivé phénylé en 2 conduit à un dérivé N-benzoylé (IV) de la forme cyclique.

N-benzoyl phényl-2 perhydrosélénazine (IV, R = C_6H_5, R' = H), F 97-98°, cristaux incolores; $C_{17}H_{17}NOSe$, calculé %, C 61,6; H 5,1; N 4,24; trouvé %, C 61,5; H 5,0; N 4,6.

$\nu_{C=O}$ (infrarouge : KBr), 1630 cm^{-1} (benzamide).

RMN (DMSO, TMS, parties par million) : δ = 1,5-3 (*m*, 6, H_4, H_5, H_6); 3,15 (*s*, 1, H_2) 7,2-7,6 (*m*, 10, H aromatique). Le premier massif plus ou moins séparé en deux parties d'intégration respective 2 et 4, est mal résolu à température ordinaire, probablement en raison des changements de conformation du cycle.

Par contre, la *benzoylation dans la soude* conduit, quelle que soit la perhydrosélénazine, à l'hydrolyse du cycle avec formation du dérivé N-Se dibenzoylé (V) de l'amino-3 propane sélénol-1.

N-Se-dibenzoyl-amino-3 propane sélénol-1 (V), F 102°, cristaux incolores; $C_{17}H_{17}NO_2Se$, calculé %, C 58,7; H 4,9; N 4,04; trouvé %, C 58,8; H 4,9; N 4,3.

$\nu_{C=O}$ (infrarouge : KBr), 1630 cm^{-1} (benzamide); 1670 cm^{-1} (sélénol benzoate d'alcoyle) : valeurs identiques à celles de la N-Se-dibenzoylcystéamine ([2]).

RMN (DMSO, TMS, parties par million) : δ = 1,8-2,2, CH_2 central (?); 2,9-3,6 (*m*, 4, —N, CH_2 et —Se—CH_2); 7,2-8 (*m*, 10, C—H aromatique); 8,3-8,6 (*m*, 1, NH).

Les spectres infrarouges ont été déterminés à l'aide d'un spectrographe « Perkin-Elmer » modèle 21, les spectres de RMN sur un appareil « Varian T 60 ».

(*) Séance du 24 avril 1972.

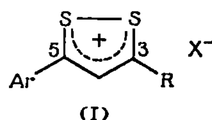
(1) C. Draguet et M. Renson, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 81, 1972, p. 279.
(2) *Ibid.*, 81, 1972, p. 289.
(3) *Ibid.*, 81, 1972, p. 295.
(4) *Ibid.*, 81, 1972, p. 303.
(5) E. Bergmann et A. Kaluszner, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 78, 1959, p. 327.

Université de Liège,
Faculté des Sciences,
Laboratoire de Chimie organique,
Institut de Chimie,
1 *bis, quai Roosevelt,*
4000-*Liège,*
Belgique.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions des vinylogues de thioamides avec quelques oxydants et l'oxyde de benzonitrile.* Note (*) de MM. **Maurice Bard, Guy Duguay** et **Hervé Quiniou**, présentée par M. Henri Normant.

Les auteurs étudient le comportement des vinylogues de thioamides vis-à-vis des oxydants ou réactifs susceptibles d'échanger de l'oxygène avec le soufre de la fonction thiocarbonyle.

La structure des vinylogues de thioamides préparés au Laboratoire depuis 1964 [(1) à (7)] a été établie à la fois par RMN et par la synthèse de composés dérivés de constitution bien connue (8). Les vinylogues sont habituellement fournis par réaction d'amines sur les sels de dithiole-1.2 ylium (I) ou par sulfuration (H_2S ou P_4S_{10}) de vinylogues d'amides. Une ambiguïté de structure subsistait dans certains cas car le sel de dithiolylium présente deux centres d'activité électrophile (carbones 3 et 5) et peut conduire à Ar—CS—CH=CR—N< (II) ou (et) à R—CS—CH=CAr—N<.

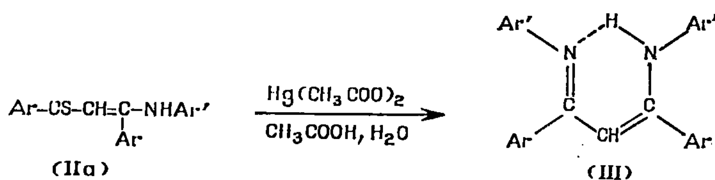


(I)

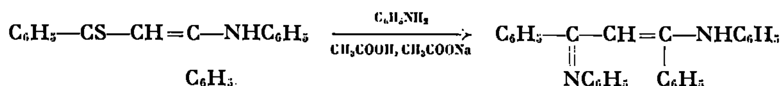
Par ailleurs, nous avons montré (5) que, dans certains cas, les réactifs sulfurants convertissent les vinylogues d'amides en vinylogues de thioamides *via* un sel de dithiolylium. Le passage d'un vinylogue d'amide de structure connue à un vinylogue de thioamide n'établissant pas toujours de façon irréfutable la structure de ce dernier, nous avons essayé en sens inverse de convertir les vinylogues de thioamides en leurs correspondants oxygénés.

1. L'action de $KMnO_4$, de H_2O_2 ou de CH_3CO_3H se traduit par la dégradation de la molécule. A partir de Ar—CS—CH=CH—N<, le seul composé isolé est l'acide aromatique Ar—COOH.

2. L'acétate mercurique, en solution acétique, opposé aux amino-3 diaryl-1.3 propène-2 thiones-1 [(II *a*) : R = Ar] fournit, avec de faibles rendements les N-aryl-arylimino-3 diaryl-1.3 propénamines-1 (III) :



Cette réaction peut s'expliquer en admettant qu'une partie du vinylogue de thioamide se dégrade en libérant l'amine; celle-ci se condenserait alors sur (II *a*) avec élimination d'hydrogène sulfuré. Effectivement l'anilino-3 diphényl-1.3 propène-2 thione-1, en solution dans l'acide acétique et en présence d'acétate de sodium, réagit sur l'aniline conduisant à l'iminopropénamine correspondante avec un rendement de 20 % :



Spectre de RMN de (III) pour Ar = Ar′ = C_6H_5.

Solvant : $CDCl_3$: $5,38.10^{-6}$, (*s*) : H éthylénique; $13,03.10^{-6}$, (*s* élargi) : H aminé chélaté.

N-phényl diphényl-1.3 phénylimino-3 propénamine : cristaux jaunes, F 210-211°C.

Analyse : $C_{27}H_{22}N_2$, calculé %, C 86,60; H 5,92; N 7,48; trouvé %, C 86,06; H 5,97; N 7,64.

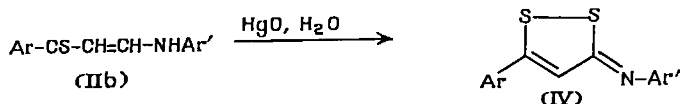
N-*p*-tolyl *p*-méthoxyphényl-3 phényl-1 *p*-tolylimino-3 propénamine : cristaux jaune orangé, F 176-178°C.

Analyse : $C_{30}H_{28}N_2O$, calculé %, C 83,30; H 6,52; N 6,48; trouvé %, C 82,87; H 6,42; N 6,57.

N-*p*-tolyl phényl-3 thiényl-2′ : 1 *p*-tolylimino-3 propénamine : cristaux jaunes, F 168-169°C.

Analyse : $C_{27}H_{24}N_2S$, calculé %, C 79,37; H 5,92; S 7,85; trouvé %, C 79,29; H 5,97; S 7,82.

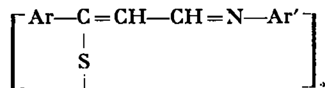
3. Les essais d'oxydation d'arylaminopropènethiones [(II *b*), R = H] par l'oxyde mercurique conduisent à la formation de N-aryl aryl-5 dithiole-1.2 imines-3 (IV). Les rendements sont faibles : 5 à 10 %. La structure des dithiole-imines, suggérée par les analyses centésimales et les spectres de RMN, a été identifiée à celle des mêmes composés préparés par ailleurs au laboratoire ([9]) :



(IV *a*) : Ar = *p*-$CH_3OC_6H_4$, Ar′ = C_6H_5, F 141-145°C ([9]).

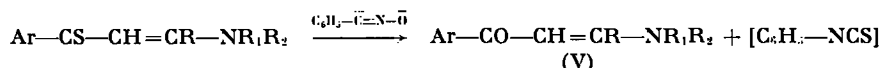
(IV *b*) : Ar = *p*-$CH_3OC_6H_4$, Ar′ = *p*-$CH_3C_6H_4$, F 133-135°C ([9]).

(IV) se forme vraisemblablement par l'intermédiaire du disulfure



formé au premier stade de l'oxydation. Le mode de formation serait à rapprocher de celui décrit par J. P. Guémas lors de la formation des sels de diaryl-3.5 dithiole-1.2 ylium à partir des β-thioxocétones (10).

4. Finalement la conversion des vinylogues de thioamides en vinylogues d'amides a été obtenue en les opposant à l'oxyde de benzonitrile [(11), (12)]. La réaction est opérante à la fois avec les vinylogues dérivés d'alkylamines et d'arylamines. Les rendements sont de l'ordre de 30 à 50 % :



$$\text{Ar—CS—CH=CR—NR}_1\text{R}_2 \xrightarrow{C_6H_5-\bar{C}=\overset{+}{N}-\bar{O}} \text{Ar—CO—CH=CR—NR}_1\text{R}_2 + [C_6H_5\text{—NCS}]$$

(V)

L'oxyde de benzonitrile est préparé *in situ*, en déchlorhydratant le chlorure de benzaldoxime par la triéthylamine, dans la solution benzénique du vinylogue de thioamide. La plupart des vinylogues d'amides ainsi obtenus avaient été préparés au Laboratoire [(2), (3), (4)]. Il y a identité des spectres infrarouges d'échantillons des deux provenances.

TABLEAU

Ar—CO—CH=CR—NR_1R_2
(V)

Ar	R	NR_1R_2	F (°C)	Rdt (%)	Réf.
C_6H_5	H	Pyrrolidino	116-118	39	(4)
	»	Pipéridino	91-92	34	»
	»	Morpholino	91	33	»
	»	*p*-toluidino	157-160	43	»
	»	*p*-anisidino	145-147	47	»
p-$CH_3OC_6H_4$	»	Pipéridino	100	39	»
	»	*p*-toluidino	153-154	43	
	»	Anilino	148-154	30	[(2), (13)]
C_6H_5	CH_3	*p*-toluidino	93	43	(3)
	C_6H_5	Anilino	101	45	»
	»	*p*-toluidino	116-120	45	»
p-ClC_6H_4	»	»	157	37	»

La *p*-méthoxyphényl-1 *p*-toluidino-3 propène-2 one-1 n'était pas décrite. Nous l'avons obtenue selon (13). Cristaux jaunes, F 153-154°C, Rdt 50 %. Analyse : $C_{17}H_{17}NO_2$, calculé %, C 76,38; H 6,41; N 5,24; trouvé %, C 76,59; H 6,51; N 5,37.

Les vinylogues d'amides obtenus à partir des vinylogues de thioamides sont rassemblés dans le tableau.

(*) Séance du 17 avril 1972.

(1) H. Quiniou et N. Lozac'h, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 450.

(2) J. Bignebat, H. Quiniou et N. Lozac'h, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1699; 1969, p. 127.

(3) G. Duguay, H. Quiniou et N. Lozac'h, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4485.

(4) F. Clesse et H. Quiniou, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1940.

(5) G. Duguay et H. Quiniou, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1918.

(6) F. Clesse, A. Reliquet et H. Quiniou, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1049.

(7) C. Métayer et G. Duguay, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1457.

(8) J.-C. Meslin et H. Quiniou, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 148.

(9) J.-P. Biton, G. Duguay et H. Quiniou, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 586; G. Duguay, *Thèse*, Nantes, 1970.

(10) J.-P. Guémas, *Thèse Spécialité*, Nantes, 1970.

(11) G. W. Perold, A. P. Stegn et F. V. K. Reiche, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 462.

(12) G. Lecoustumer et Y. Mollier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 3076; M. Stavaux et N. Lozac'h, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 4423.

(13) E. Benany, *Chem. Ber.*, 63, 1930, p. 1573.

Laboratoire de Chimie organique 2,
U. E. B. de Chimie,
38, *boulevard Michelet,*
44-*Nantes,*
Loire-Atlantique.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude d'un catalyseur de décomposition de l'hydrazine par spectroscopie de photoélectrons.* Note (*) de Mme **Jacqueline Escard**, MM. **Christian Leclère** et **Jean-Pierre Contour**, présentée par M. Paul Laffitte.

La nature de l'iridium déposé sur alumine dans un catalyseur de décomposition de l'hydrazine a été étudiée par spectroscopie photoélectronique induite par rayons X. Les spectres des photoélectrons $4f^{5/2}$ et $4f^{7/2}$ de l'iridium obtenus pour différents échantillons de catalyseurs confirment, d'une part la présence d'iridium métallique et d'ions Ir^{+3} à la surface du solide, et d'autre part l'existence d'une interaction électronique entre le support et le métal.

La spectroscopie de photoélectrons (ou E. S. C. A.), mise au point et développée par Siegbahn et coll. depuis 1950 [1], est basée sur la mesure à haute résolution de l'énergie des photoélectrons émis par une substance irradiée par des rayons X mous.

Si $h\nu$ est l'énergie des rayons X incidents, l'énergie cinétique E des électrons émis vérifie la relation d'Einstein :

$$E = \frac{1}{2} m V^2 = h\nu - \Phi.$$

L'énergie de liaison, Φ, peut donc être déterminée à partir de la mesure E.

Si l'on porte en abscisses la valeur de Φ et en ordonnées le nombre de photoélectrons, on observe des pics correspondant à chaque niveau d'énergie de l'atome considéré. Outre la détection des éléments, l'intérêt de la méthode réside dans le fait que suivant l'état de valence d'une part, et l'*environnement* de l'atome dans la molécule d'autre part, la position de ces pics est susceptible de subir un déplacement chimique [1]. La profondeur maximale soumise à l'analyse n'excède pas 100 Å, de sorte que cette technique est particulièrement adaptée à l'étude de la physicochimie des surfaces.

Les spectres photoélectroniques ont été obtenus sur un appareil « Varian I. E. E. » qui utilise le rayonnement K_α de l'aluminium (1486,6 eV) comme source excitatrice. L'énergie de liaison des électrons 1 *s* du carbone de pollution (284,4 eV) est utilisée comme étalon interne pour le calcul des énergies de liaison.

Le solide faisant l'objet de ce travail est un catalyseur de décomposition de l'hydrazine constitué par de l'iridium déposé sur alumine, catalyseur dont la préparation et les caractéristiques texturales ont été décrites anté-

rieurement [(2), (3)]. Des recherches effectuées à l'aide d'autres techniques expérimentales (thermodésorptions de l'hydrogène adsorbé, dissolution sélective dans l'acétylacétone, spectrométrie ultraviolette visible) nous ont montré qu'une interaction électronique était susceptible de se produire entre l'alumine et le métal et qu'une faible proportion de l'iridium déposé (environ 2 %) se trouvait à l'état d'oxydation + 3, à l'issue du traitement activant sous hydrogène à 400°C. Ces ions sont susceptibles de former des complexes superficiels avec les coordinats oxygène, hydroxyle ou chlore présents à la surface de l'alumine [(3), (4)].

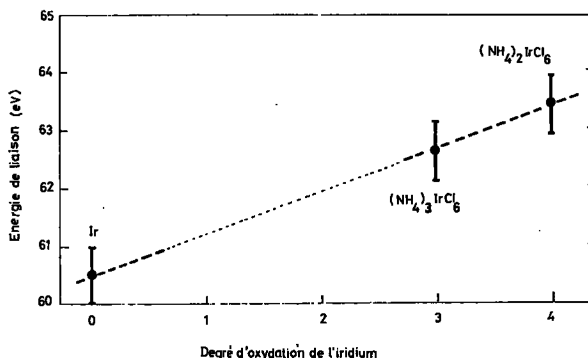


Fig. 1. — Variation de l'énergie de liaison des électrons $4 f^{7/2}$ en fonction de la valence de l'iridium.

Afin de mettre en évidence une corrélation entre la valence de l'irridium et l'énergie de liaison mesurée en spectroscopie photoélectronique, nous avons comparé deux composés dans lesquels cet élément présente un environnement identique : l'hexachloroïridite et l'hexachloroïridate d'ammonium, qui présentent tous deux un environnement octéadrique de six atomes de chlore autour de l'atome d'iridium (5). Nous donnons également : la position du pic de l'iridium métal bien que l'environnement soit alors différent (tableau, *fig.* 1).

TABLEAU

Énergie de liaison des électrons $4 f^{5/2}$ *et* $4 f^{7/2}$ *de* $(NH_4)_2IrCl_6$, $(NH_4)_3IrCl_6$ et Ir *métal*

	Φ (eV)	
Composé	$4 f^{5/2}$	$4 f^{7/2}$
$(NH_4)_2IrCl_6$	66,2	63,3
$(NH_4)_3IrCl_6$	65,5	62,6
Ir	63,4	60,5

Ces résultats permettront de choisir entre la valence III et IV, pour un composé de même environnement octaédrique d'atomes de chlore, ou de coordinats créant un champ cristallin de force équivalente.

La figure 2 représente le doublet $4f^{5/2}$ et $4f^{7/2}$ de l'iridium pour différents échantillons. Pour l'iridium métallique il se trouve situé à 63,4 et 60,5 eV, valeurs en bon accord avec celles rapportées par Siegbahn et coll. ([1]). Le spectre de l'iridium du catalyseur est plus complexe et deux remarques peuvent être faites à son sujet :

— les pics du doublet de l'iridium présentent une largeur anormale et l'écartement du maximum des pics est inférieur à la valeur normale qui est de 2,9 eV;

— le doublet observé est déplacé vers les hautes énergies.

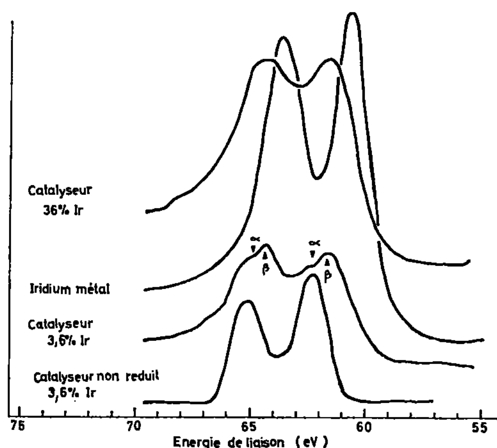


Fig. 2. — Le doublet $4f^{5/2}$ et $4f^{7/2}$ de l'iridium enregistré pour différents échantillons.

L'élargissement indique vraisemblablement la présence d'iridium à plusieurs degrés d'oxydation. En abaissant la teneur globale en iridium, afin de diminuer la quantité d'iridium métallique, on observe, lorsque l'on atteint 3,6 % Ir, deux doublets α et β, qui sont séparés par moins de 1 eV (*fig.* 2).

Si l'on confronte les spectres enregistrés pour un catalyseur à 3,6 % avant et après réduction, on remarque que le spectre de l'échantillon non réduit ne présente qu'un seul doublet pour lequel les énergies de liaison correspondent à celles mesurées pour le doublet α après réduction. De plus, la comparaison de l'énergie de liaison des électrons $4f^{7/2}$, mesurée sur ces deux spectres, aux résultats rapportés sur la figure 1 tend à montrer qu'il s'agit d'iridium à la valence III. Par conséquent le doublet, le plus déplacé vers les hautes énergies, est attribué à des cations Ir^{+3} et le doublet, le moins déplacé, à l'iridium métallique.

Enfin, le déplacement des pics de l'iridium du catalyseur vers les hautes énergies par rapport à ceux de l'iridium métallique, nous amène donc à

supposer que la nature chimique de la phase métallique se trouve modifiée par le support. L'amplitude de ce déplacement varie avec la nature du support utilisé (*fig.* 3) et augmente dans l'ordre suivant :



$$SiO_2 > Al_2O_3\ \alpha > Al_2O_3\ \eta > \text{Silice-Alumine}.$$

D'après Schottky (6), cet effet de support proviendrait de la nécessité pour les électrons d'avoir le même niveau de Fermi à l'interface métal-support. Il en résulterait une migration des électrons jusqu'à ce que

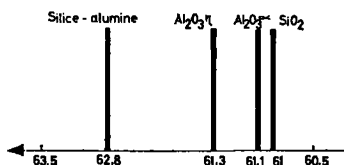


Fig. 3. — Position du pic Ir 4 $f^{7/2}$ pour des catalyseurs préparés à partir de supports différents.

l'équilibre soit atteint et par conséquent une modification de la charge effective de l'iridium, le support jouant un rôle d'accepteur et le métal de donneur d'électrons.

Ces premiers résultats démontrent la nature complexe d'un catalyseur métallique déposé sur un oxyde. Ils confirment que la spectroscopie de photoélectrons est susceptible d'apporter de précieux renseignements sur la nature chimique et la structure superficielle des solides et constitue par là, une méthode d'étude très intéressante en catalyse hétérogène (7).

(*) Séance du 3 mai 1972.

(1) K. Siegbahn, C. Nordlinq, A. Fanlam, R. Nordberg, K. Kamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S. E. Karlsson, I. Lindgren et B. Lindberg, *Ann. Phys.*, 3, 1968, p. 281.

(2) J. P. Contour, *Thèse d'État*, Paris, 1970.

(3) C. Leclère, *Thèse d'Université*, Paris, 1972.

(4) J. P. Contour, J. Escard, C. Leclère et G. Pannetier, *J. Cat.* (à paraître).

(5) G. Kumar, J. R. Blackburn, R. G. Albridge, W. E. Moddeman et M. M. Jones, *Inorg. Chem.*, 11, (2), 1972, p. 296.

(6) F. Solymosi, *Catalysis Reviews*, M. Dekker, New York et Londres, 1, 1968, p. 233.

(7) W. N. Delgass, T. R. Hughes et C. S. Fadley, *Catalysis Reviews*, M. Dekker, New York et Londres, 4, 1971, p. 179.

J. E. : *I.R.C.H.A.*,
Département de Chimie physique,
91-*Vert-le-Petit, Essonne;*

C. L. et J. P. C. :
Laboratoire de Cinétique chimique,
Université de Paris VI,
E. R. A. au C. N. R. S. n° 24,
1, *rue Guy-de-la-Brosse*,
75-*Paris*, 5e.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude du manganèse chloroplastique par résonance paramagnétique électronique.* Note (*) de MM. **Jacques Joyard** et **Daniel Chevallier**, transmise par M. Louis Néel.

La variation de la teneur en manganèse de plastes isolés au cours de leur verdissement a été suivie par résonance paramagnétique électronique. Différentes phases, en particulier le début de l'éclairement, ont ainsi pu être distinguées.

Le rôle du manganèse dans le processus de dégagement de l'oxygène par les végétaux chlorophylliens commence à être mieux connu ([1]). Par ailleurs, la résonance paramagnétique électronique (RPE) est capable de déceler cet élément ([2]). Ayant mis en évidence, au cours du verdissement de plantes de maïs cultivés initialement à l'obscurité, une évolution particulière du manganèse chloroplastique au moyen de l'analyse par radioactivation neutronique ([3]), il a paru intéressant de voir si la RPE permettait de retrouver les phases successives déjà notées et en particulier la pénétration du manganèse dès le début de l'éclairement.

Tableau

Évolution des rapports manganèse/pigments au cours du verdissement

Les dosages par RPE sont obtenus à partir de trois spectres successifs. L'amplitude du signal est la moyenne de l'amplitude de chacune des six raies, pour chaque spectre. Cette valeur est comparée à la gamme étalon. Les dosages par activation sont effectués sur cinq échantillons d'une même extraction; seul, le nombre d'extractions varie de 2 à 6 selon les heures d'éclairement ([4]).

Heures d'éclairement	Manganèse/Caroténoïdes — Valeurs obtenues par RPE	Manganèse/Caroténoïdes — Valeurs obtenues par Activation	Manganèse/Chlorophylles — Valeurs obtenues par RPE	Manganèse/Chlorophylles — Valeurs obtenues par Activation
0	0,030	0,095	–	–
1	0,041	0,162	0,44	1,40
12	0,025	0,088	0,011	0,032
24	0,019	0,058	0,0036	0,0175
Chloroplastes	0,016	0,063 ± 0,005	0,0036	0,0098 ± 0,0008

Matériel et méthodes. — La culture des maïs, leur verdissement et l'extraction des plastes ont été décrits précédemment ([4]).

La pronase ($2\ mg.ml^{-1}$) libère le manganèse dans le milieu où il se trouve sous la forme Mn^{2+} qui, seule, présente un signal caractéristique.

Le spectromètre RPE et les conditions d'obtention des spectres ont été décrits par ailleurs [(4), (6)].

Le dosage du manganèse par activation neutronique a été réalisé précédemment (4).

ÉVOLUTION DU RAPPORT MANGANÈSE/PIGMENTS. — Les teneurs en pigments et manganèse des plastes de maïs étiolés placés à la lumière pendant des temps donnés sont déterminées, ainsi que les valeurs correspondantes pour les plastes de maïs verts. Les résultats regroupés dans le tableau représentent les variations du rapport du nombre d'atomes de manganèse au nombre de molécules de pigments.

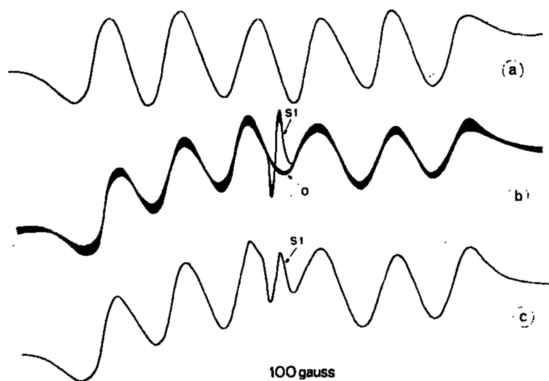


Fig. 1. — Incorporation de manganèse dans les étioplastes.

(*a*) Tampon TMS 5.10^{-5} en manganèse;

(*b*) Étioplastes dans TMS (avec la même quantité de manganèse). Spectres superposés : 0,5, 15 et 30 mn de lumière;

(*c*) Étioplastes après 1 h de lumière.

Le signal SI apparaît sous l'action de la lumière.
La concentration des plastes correspond à 0,7 $mg.ml^{-1}$ de caroténoïdes.

Les résultats obtenus en RPE sont systématiquement plus faibles que ceux obtenus au moyen de la radioactivation neutronique, mais varient dans le même sens dans les deux cas.

Ainsi, les rapports manganèse/chlorophylle décroissent très fortement entre 1 et 24 h d'éclairement : ils diminuent plus lentement ensuite, pour tendre vers ceux notés dans les chloroplastes. Au cours de la première heure d'éclairement, le rapport manganèse/caroténoïdes augmente fortement pour décroître ensuite, la valeur obtenue après 24 h d'éclairement est très proche de celle que donnent les chloroplastes.

ESSAIS D'INCORPORATION DE MANGANÈSE DANS LES ÉTIOPLASTES. — Pour suivre l'incorporation du manganèse dans les étioplastes au cours

de l'éclairement, les étioplastes sont placés dans du tampon TMS contenant du manganèse (5.10^{-5} M) (*fig.* 1). Entre les courbes *a* et *b*, une différence d'amplitude non négligeable (correspondant à 10^{-5} M) est notée, de même qu'entre *b* et *c*.

Les signaux obtenus après 0,5, 15 et 30 mn de lumière ont été représentés superposés. La zone épaissie correspond aux variations aléatoires d'amplitude notées lors des enregistrements. Un signal photo-induit, analogue à celui produit par la forme oxydée du P_{700} dans les chloroplastes (le signal SI), apparaît; son amplitude est très faible.

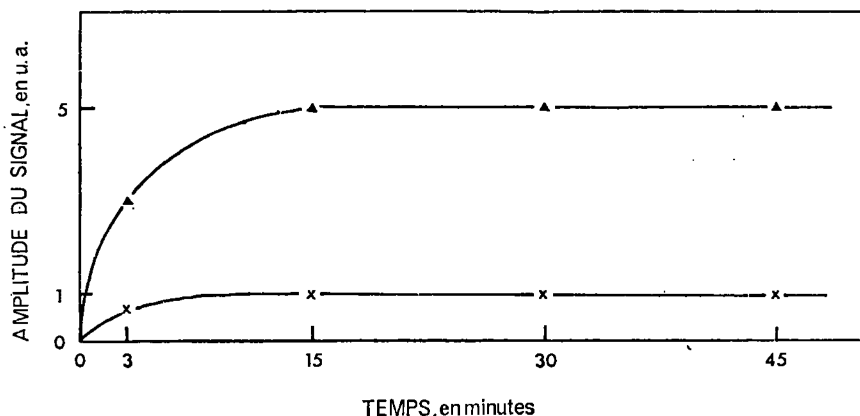


Fig. 2. — Libération du manganèse sous l'action de la pronase.

▲ Chloroplastes intacts;

× Chloroplastes traités au Tris HCl 0,8 M; pH 8,0 et mis en suspension dans du TMS; Chaque valeur représente l'amplitude moyenne des six raies du spectre.

La concentration de pronase utilisée est de 2 mg.ml⁻¹.

La concentration des plastes correspond à 5 mg.ml⁻¹ de chlorophylles.

Traitement des chloroplastes par le Tris et la pronase. — La pronase est dissoute dans le suspension de chloroplastes isolés et l'on suit la variation de l'amplitude du signal RPE dû à Mn^{2+}. La même expérience, dont les conditions ont été décrites par ailleurs ([4]), est effectuée sur des plastes traités au Tris-HCl 0,8 M; pH 8,0. Ce traitement extrait préférentiellement le manganèse impliqué dans le mécanisme de dégagement d'oxygène ([1]).

La pronase provoque la libération rapide de manganèse (*fig.* 2) :

— $2{,}1.10^{-5}$ m.Mole.ml^{-1} dans le cas de chloroplastes non traités au Tris;

— $0{,}4.10^{-5}$ m.Mole.ml^{-1} après traitement au Tris.

Discussion. — L'évolution des rapports manganèse/caroténoïdes montre une pénétration de manganèse dans des plastes étiolés, consécutive à l'éclairement. Il semble difficile, d'après la courbe *b* (*fig.* 1), de dire que cette pénétration puisse se faire dans des étioplastes isolés. Cependant, la différence entre l'amplitude des courbes *a* et *b* fait penser à une pénétration du manganèse au cours de la période située entre la mise en suspension des plastes dans le TMS + Mn et le début de l'expérience de RPE.

L'augmentation de l'amplitude du signal du manganèse, après 1 h d'éclairement, peut correspondre à la libération de manganèse observée par activation ([3]).

La libération du manganèse par la pronase avant ou après traitement au Tris confirme les résultats déjà connus ([1]). En effet, le traitement, par une concentration élevée de Tris, extrait une grande partie du manganèse chloroplastique.

Enfin, il convient de remarquer que les résultats obtenus à l'aide de la RPE sont systématiquement plus faibles que ceux donnés par l'analyse par activation. Par ailleurs, ce sont les valeurs obtenues au moyen de l'analyse par activation qui sont les plus proches de celles données par d'autres auteurs ([1]). Peut-être ces résultats par défaut proviennent-ils du fait que, seul, Mn^{2+} peut donner, dans nos conditions de mesure, un signal, et que cette forme n'est pas obligatoirement la seule après traitement par le Tris ou par la pronase.

(*) Séance du 17 avril 1972.

([1]) G. M. Cheniae et I. F. Martin, *Biochim Biophys. Acta*, 197, 1970, p. 219.
([2]) P. Donnat et J. M. Briantais, *Comptes rendus*, 264, série D, 1967, p. 2903.
([3]) J. Joyard et A. Fourcy, *Comptes rendus*, 273, série D, 1971, p. 572.
([4]) J. Joyard, *Thèse 3e cycle*, Université de Grenoble, 1971.
([5]) J. L. Laffon, Rapport C. E. A. R-2506, 1964.
([6]) D. Chevallier et J. Joyard, *Comptes rendus*, 274, série D, 1972, p. 1410.

J. J. :
Laboratoire de Biologie végétale,
Centre d'Études nucléaires
de Grenoble,
Cedex 85,
38-*Grenoble-Gare, Isère*;
D. C. :
Laboratoire
de Physiologie végétale,
Université Scientifique et Médicale
de Grenoble,
Cedex 53,
38-*Grenoble-Gare, Isère.*

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Mobilité atomique des atomes dans le plan de Kirkendall des couples de diffusion chimique* Fe/Ti *et* Fe/Ni. Note (*) de M. **Jean Pouliquen**, Mlle **Suzanne Offret** et M. **Jacques de Fouquet**, transmise par M. Louis Néel.

Dans les couples de diffusion avec effet Kirkendall, la détermination de la mobilité par la relation de Dayananda [1] procure une méthode de calcul des coefficients intrinsèques sans obligation de mesure de la vitesse de déplacement des marqueurs. Les résultats satisfont la relation de Darken.

En admettant les hypothèses suivantes :

1° Dans le plan de Kirkendall le flux de chaque composant est dû exclusivement au gradient du potentiel chimique de ce composant.

2° La composition est constante dans l'interface de Kirkendall et les repères mobiles de ce plan se déplacent suivant une fonction parabolique du temps.

3° Un équilibre thermodynamique local est établi dans la zone de diffusion.

La mobilité dans le plan de Kirkendall peut être calculée par la relation suivante :

(1) $$m_i = \frac{A_i}{2\,t\,C_i}\frac{\partial\mu_i}{\partial x}\frac{1}{N_0},$$

où m_i est la mobilité des atomes i, A_i la quantité d'atomes i qui durant le temps t a traversé l'unité de surface du plan de Kirkendall, C_i la concentration des atomes i en atome-gramme par centimètre cube, μ_i le potentiel chimique de l'espèce i diffusante, N_0 le nombre d'Avogrado, t la durée du recuit de diffusion.

Si l'on admet de plus que le potentiel chimique est relié aux concentrations par la relation

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i,$$

où μ_i^0 est le potentiel chimique de l'état de référence.

L'expression de la mobilité s'écrit :

$$m_i = \frac{A_i}{2\,t}RT\frac{\partial C_i}{\partial x}\frac{1}{N_0},$$

où R est la constante universelle des gaz parfaits, T la température absolue des recuits de diffusion.

Cette expression est analogue à l'équation de Nernst-Einstein $D_i = m_i k T$ qui relie la mobilité au coefficient de diffusion intrinsèque D_i, mais elle permet à elle seule de calculer, automatiquement, la mobilité à partir de la courbe concentration-pénétration sans faire appel à l'équation de

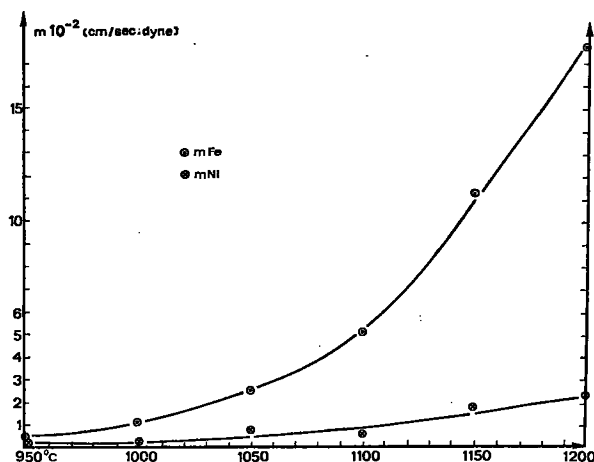


Fig. 1. — Mobilité en fonction de la température : couple Fe/Ni.

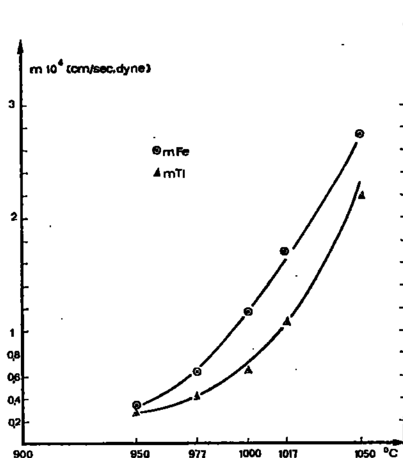


Fig. 2. — Mobilité en fonction de la température : couple Fe/Ti.

Darken [3] et sans obligation de mesurer la vitesse de déplacement des repères mobiles. Il suffit de repérer le plan de Kirkendall par des marqueurs mobiles.

Nous avons calculé la mobilité pour deux couples de diffusion chimiques présentant un effet Kirkendall et un déplacement parabolique des

marqueurs. La composition du plan de Kirkendall du couple de diffusion Fe/Ni est constante et égale à 35 % masse nickel. La composition du plan de Kirkendall du couple Fe/Ti est également sensiblement constante ([2]) : $77,4 < N_{Ti} < 80,5$, N_{Ti} est la concentration massique du titane.

TABLEAU I. — *Couple* Fe/Ti

Valeurs des mobilités et comparaison des coefficients de diffusion obtenus par la méthode de l'équation (1) *et par la méthode de Mutano.*

T (°C)	A_{Fe}/A_{Ti}	$m_{Fe}.10^{-4}$ (cm/s.dyne)	$m_{Ti}.10^{-4}$	$D_{Fe}.10^{10}$ (cm²/s)	$D_{Ti}.10^{10}$	$D.10^{10}$ (mobilité)	$D_{M}.10^{10}$
950.....	1,17	0,31	0,293	5,83	4,95	5,56	1,83
977.....	1,49	0,63	0,528	11,01	7,39	10,28	9,58
1000.....	1,57	1,16	0,74	20,42	11,34	25,1	25,61
1017.....	1,8	1,70	0,948	30,46	16,41	27,7	32
1050.....	1,25	2,74	2,19	52,60	33,86	48,8	46

TABLEAU II. — *Couple* Fe/Ni

T (°C)	A_{Fe}/A_{Ni}	$m_{Fe}.10^{-2}$ (cm/s.dyne)	$m_{Ni}.10^{-2}$	$D_{Fe}.10^{12}$ (cm²/s)	$D_{Ni}.10^{12}$	$D.10^{12}$ (mobilité)	$D_{M}.10^{12}$
950.....	2,45	0,54	0,22	9,19	3,73	5,5	4,2
1000.....	3,26	1,08	0,33	19,07	5,8	10,3	7,7
1050.....	3,22	2,51	0,78	45,91	14,26	25	20
1100.....	–	5,10	0,58	96,8	22,80	48	52
1150.....	6,36	11,30	1,78	222	35	98	90
1200.....	7,1	17,82	2,51	363	50,9	163	180

Les résultats sont représentés par les courbes qui montrent parfaitement la variation de la mobilité avec la températre pour les deux espèces diffusantes.

Le rapport D_{Fe}/D_{Ti} comme D_{Fe}/D_{Ni} croît avec la température.

Le rapport D_{Fe}/D_{Ni} croît particulièrement vite après 1050°. Sa valeur correspond assez bien avec les résultats de Levasseur ([4]) et Goldstein ([5]) qui publient respectivement : $D_{Fe}/D_{Ni} = 7$ à 1200°C et $D_{Fe}/D_{Ni} = 2,1$ à 1100°C.

La relation de Nernst-Einstein permet le calcul des coefficients intrinsèques dans l'hypothèse des solutions idéales. Les valeurs obtenues permettent le calcul du coefficient chimique $\tilde{D}$ par la relation de Darken ([3]) :

$$\tilde{D} = N_A D_B + N_B D_A,$$

N_A et N_B sont respectivement les fractions atomiques des éléments A et B;

D_A et D_B les coefficients de diffusion intrinsèques des atomes A et B.

Nous avons confronté les résultats avec les valeurs D_M calculées d'après les courbes de pénétration par application de la méthode de Boltzmann-Matano. La coïncidence est généralement meilleure que 10 % (tableaux I et II). Les solutions solides des métaux étudiés se comporteraient donc comme des solutions presque idéales à la concentration de Kirkendall dans les conditions de nos expériences.

(*) Séance du 3 mai 1972.

(1) M. A. DAYANANDA, *Trans. Metal. A. I. M. E.*, 242, 1968, p. 1369-1372.

(2) J. POULIQUEN, S. OFFRET et J. DE FOUQUET, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1458.

(3) L. S. DARKEN, *Trans. A. I. M. E.*, 174, 1948, p. 184.

(4) A. KOHN, J. LEVASSEUR, J. PHILIBERT et M. VANIN, *Acta Met.*, 18, 1970, p. 163.

(5) J. I. GOLDSTEIN, R. E. HANNEMAN et R. E. OGILVIE, *Trans. A. I. M. E.*, 233, 1965, p. 812.

Laboratoire de Physique du Métal,
École Nationale supérieure
de Mécanique,
3, *rue du Maréchal-Joffre,*
44-Nantes,
Loire-Atlantique.

ÉLECTROCHIMIE. — *Purification électrolytique de l'argent.* Note (*)
de M. Gérard Mathieu, Mme Sylviane Guiot et M. Jacques Le Héricy,
présentée par M. Georges Chaudron.

La purification de l'argent par électrolyse a été étudiée en solution nitrate d'argent-acide nitrique (méthode de l'anode soluble). La pureté de l'argent obtenu a été contrôlée par différentes méthodes : dosages spectrophotométriques, marquage à l'aide de traceurs radioactifs, étude de la recristallisation et mesure de la résistivité électrique à basse température. Une double électrolyse permet d'obtenir de l'argent ayant un rapport de résistivité résiduelle supérieur à 2 000.

L'argent commercial utilisé habituellement dans les études effectuées au laboratoire n'est pas toujours de pureté suffisante. Aussi avons-nous étudié la purification électrolytique de ce métal. L'argent de titre conventionnel 99,999 % ([1]), contient comme impuretés métalliques principales les éléments fer et cuivre à des teneurs comprises entre 10^{-6} et 5.10^{-6} (poids). Nous avons utilisé la méthode de l'électrolyse avec anode soluble, d'après les conditions préconisées par N. S. Uskova ([2]). L'électrolyte est une solution aqueuse de nitrate d'argent à 2 % et d'acide nitrique à 0,5 %, contenue dans un bac en matière plastique. La cathode est une fine plaque d'argent, de même pureté que l'anode massive, mais de surface beaucoup plus grande ($\sim$ 10 cm^2). Une source de courant continu alimente la cellule d'électrolyse sous une différence de potentiel de 1,3 V; en ajustant l'écartement des électrodes, la densité de courant est maintenue à 0,01 A/cm^2 environ.

Dans une première étape, nous avons vérifié l'efficacité de la purification électrolytique; puis une double électrolyse a constitué une étape préparative conduisant à l'obtention d'argent d'un très haut degré de pureté.

— Pour juger de l'efficacité de l'électrolyse dans la séparation des impuretés, quelques essais traceurs ont été effectués avec du fer radioactif, cet élément correspondant à une impureté courante de l'argent. L'électrolyte a été préparé par attaque à l'acide nitrique de a grammes d'argent; son contenu en fer P provient, d'une part des traces de fer présentes dans l'argent et dans l'acide nitrique, d'autre part de l'addition (ou non) d'un volume déterminé d'une solution de fer inactif, correspondant à environ six fois la quantité de fer introduite par la mise en solution de l'argent.

Avant électrolyse, on ajoute à la solution de nitrate d'argent une quantité déterminée de citrate ferrique radioactif marqué au $^{59}Fe^*$ (l'apport de fer dû à la solution radioactive est négligeable devant P). L'activité spécifique du radioélément est connue et un étalonnage est effectué. Par échange isotopique, les ions ferriques de l'électrolyte sont marqués : soit A_0 l'activité correspondante. Après électrolyse, une masse x, prélevée sur le dépôt cathodique, est dissoute dans l'acide nitrique; son activité A_x est déterminée

TABLEAU I

Détermination du taux de purification T *de l'argent par électrolyse (anode soluble) à l'aide d'essais traceurs avec du fer radioactif* $^{59}Fe^{*}$

C_{Fe} en 10^{-6} (*)	A_0 (coups/mn)	a (g)	A_x (coups/mn)	x (g)	T
6.............	540.10^3	6,35	847	2,5	240
6.............	774 »	6,35	1523	2,3	184
37.............	13,5 »	6,35	97	3,4	75

(*) Teneur initiale en fer dans l'argent de l'électrolyte.

dans des conditions analogues à celles de l'étalonnage. Il est alors possible de déterminer la quantité de fer correspondante p_x, ainsi que la teneur en fer $p_x/x = (A_x P)/(A_0 x)$.

On peut définir le taux de purification T :

$$T = \frac{\text{\% de fer dans l'argent de l'électrolyte}}{\text{\% de fer dans le dépôt cathodique d'argent}} = \frac{\frac{A_0}{a}}{\frac{A_x}{x}}.$$

La dispersion des résultats expérimentaux est de l'ordre de 15 %. Le taux de purification, voisin de 200 lorsque les solutions contiennent 6 μg de fer par gramme d'argent, devient égal à 75, quand la teneur en fer s'élève à 37 (tableau I).

— Par ailleurs, l'efficacité de la purification a été confirmée par les dosages de cuivre et de fer par spectrophotométrie d'absorption atomique, exposés dans une publication antérieure ([3]) : alors que sur le métal d'origine la teneur en cuivre est de 5.10^{-6} (à 15 % près), on atteint sur le métal purifié la limite de sensibilité de la méthode, soit moins de 1.10^{-6}. De même, dans le cas du fer la teneur initiale est voisine de 1.10^{-6} (limite de sensibilité) et cet élément n'est plus décelable sur l'argent électrolytique.

— La mesure de la résistivité électrique à basse température donne une indication de la pureté globale de l'argent purifié. Les paillettes de la cathode sont comprimées à la presse, puis fondues sous un vide dynamique de 10^{-5} Torr dans un moule cylindrique de graphite. Les mesures de résistivité sont faites directement sur les lingotins de diamètre 8 mm et de longueur 80 mm environ, suivant la méthode de décroissance des courants induits ([4]). Les mesures de résistivité à basse température sont rapportées à celle de la température ambiante (294 K). La meilleure caractérisation de la pureté de l'argent est obtenue en effectuant les mesures à la température d'ébullition de l'hélium liquide (4,2 K), ce qui permet d'atteindre la valeur de la résistivité résiduelle due aux impuretés et aux défauts physiques. Le tableau II donne les valeurs du rapport de résistivité résiduelle RRR = $\rho_{294\,K}/\rho_{4,2\,K}$, déterminées à 2 % près, qui caractérisent

la pureté de l'argent de simple électrolyse, obtenu à partir de deux lots d'argent de même origine, mais quelque peu différents. On remarque qu'une simple électrolyse élève le rapport RRR de 150-180 au niveau de 600-800.

— Ce gain de pureté se traduit aussi par une augmentation de la vitesse de recristallisation de l'argent. Après un laminage à la température ambiante correspondant à une réduction d'épaisseur de 81 %, nous avons déterminé sur les deux nuances d'argent les vitesses de croissance et de germination des nouveaux grains développés au cours de recuits isothermes à 57 et 200°C. La méthode expérimentale est celle adoptée par O. Dimitrov ([5]) pour la recristallisation de l'aluminium. Aux deux températures indiquées, les vitesses de croissance sont respectivement 2,4 et 1,9 fois plus élevées sur l'argent de simple électrolyse que sur l'argent d'origine. Les vitesses de germination sont, de même, dans le rapport 1,2 et 1,3. Ces dernières mesures sont peu précises, car le dénombrement des grains est malaisé et la progression de la recristallisation n'est pas homogène.

— Pour obtenir l'argent de double électrolyse, les paillettes d'argent de première électrolyse sont comprimées, puis fondues dans un moule de graphite sous forme de plaquettes directement utilisables comme anodes. L'électrolyte et les cathodes sont également préparés à partir d'argent électrolytique. La mesure de la résistivité électrique à 4,2 K permet d'apprécier le nouveau progrès effectué dans la purification. On constate dans le tableau II l'augmentation considérable du rapport RRR qui croît de 600 à plus de 2 000. Par comparaison avec le métal initial (RRR = 152), on voit l'importance d'une électrolyse en cascade pour améliorer la pureté de l'argent.

TABLEAU II

Rapport, à 2 % près, de la résistivité électrique à basse température de l'argent d'origine et de l'argent de simple (S. E.) et de double électrolyse (D. E.)

Rapport de résistivité résiduelle : RRR	Argent d'origine Lot I	Argent d'origine Lot II	Argent (S. E.)	Argent (D. E.)
$\frac{\rho_{295\,K}}{\rho_{4,2\,K}}$	184	...	810	....
	...	152	600	2 280

— D'après les résultats publiés ([6]) sur la purification de l'argent 99,99 % ([7]) par fusion de zone en nacelle de graphite, il apparaît qu'une simple électrolyse permet d'atteindre un rapport RRR sensiblement équivalent à celui obtenu par dix passages de zone fondue; en effet, ce rapport passe, dans ce dernier cas, de 390 sur le métal de départ, à 900 sur l'argent de zone fondue. Par ailleurs, l'extraction électrolytique de l'argent

d'une solution de nitrate purifié par fusion de zone a permis à Pawlek et Rogalla (8) d'obtenir un rapport RRR de 2 660. Cependant, ce rapport déterminé sur des fils recuits dans des conditions « oxydantes » (800°C à l'air), caractérise la pureté « électrique » du métal, alors que les mesures effectuées sur nos lingots, fondus dans des conditions réductrices (vide, graphite), correspondent à la pureté effective de l'argent.

Cette étude montre que la double électrolyse permet d'obtenir un argent de haute pureté caractérisé par un rapport de résistivité résiduelle supérieur à 2 000. Nous envisageons maintenant d'appliquer la méthode de la fusion de zone sur le métal de double électrolyse pour accroître encore sa pureté.

(*) Séance du 20 mars 1972.

(1) Argent Johnson-Matthey. D'après les valeurs du rapport de résistivité résiduelle (tableau II), le titre de 99,99 % serait plus conforme à la réalité.

(2) N. S. Uskova, *Tr. Vses. Nauchn. Issled. Inst. Metrol.*, 34, 1958, p. 73.

(3) G. Mathieu et S. Guiot, *Anal. Chim. Acta*, 52, 1970, p. 335.

(4) C. P. Bean, R. W. de Blois et L. B. Nesbitt, *J. Appl. Phys.*, 30, 1959, p. 1976.

(5) O. Dimitrov, *Mém. Scient. Rev. Métal.*, 57, 1960, p. 787-852.

(6) J. E. Kunzler et J. H. Wernick, *Trans. A. I. M. E.*, 212, 1958, p. 856-860.

(7) Argent de l'American Smelting and Refining Company.

(8) F. Pawlek et D. Rogalla, *Metall.*, 21, 1967, p. 1222-1225.

Laboratoire de Métallurgie,
Université de Provence,
Centre de Saint-Jérôme,
traverse de la Barasse,
13-*Marseille*, 13e,
Bouches-du-Rhône
et
Centre d'Études
de Chimie métallurgique
du C. N. R. S.,
15, *rue Georges-Urbain,*
94-*Vitry-sur-Seine,*
Val-de-Marne.

ÉLECTROCHIMIE. — *Comparaison entre les potentiels d'électrode dans les conducteurs ioniques solides et liquides.* Note (*) de MM. **Jean Hladik** et **Julien Jaume**, présentée par M. Georges Champetier.

Les électrodes de référence employées dans les milieux ioniques sont très nombreuses et variées, qu'il s'agisse d'électrolytes liquides ([1]), fondus ([2]) ou solides ([3]). Aussi serait-il souhaitable d'unifier toutes les mesures de potentiel en les rapportant à la référence classique que

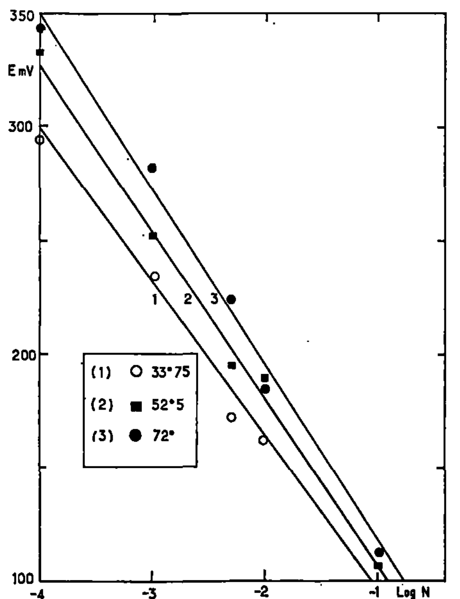


Fig. 1. — Différences de potentiel de la cellule Ag/$AgNO_3$; $TlNO_3$//$AgNO_3$ (N); H_2O/Ag en fonction du logarithme des concentrations de $AgNO_3$ en solution aqueuse.

constitue l'électrode à l'hydrogène en solution aqueuse. Divers travaux portant sur la comparaison des potentiels d'électrodes en milieux fondus et aqueux ont déjà été réalisés [([2]), ([4]), ([5]), ([6]), ([7]), ([8])]. Nous avons commencé à étendre ces mesures comparatives aux potentiels en milieux solides [([3]), ([9])] et les résultats qui suivent, visent à élargir le domaine d'application de ces travaux.

La cellule expérimentale utilisée est celle qui a été préconisée lors d'études en milieux fondus ([6]). Le composé ionique à l'état solide est

situé dans le compartiment comportant le capillaire, ce dernier ayant été rempli, sur une longueur d'environ 1 cm, de fibres d'amiante. Les mélanges utilisés sont préalablement fondus puis solidifiés dans la cellule de mesure. Les potentiels sont stables environ 30 mn après stabilisation de la température à une valeur fixée. Certaines difficultés expérimentales sont dues à la rupture du contact électrique en milieu solide par suite de la contraction de l'électrolyte au cours du refroidissement.

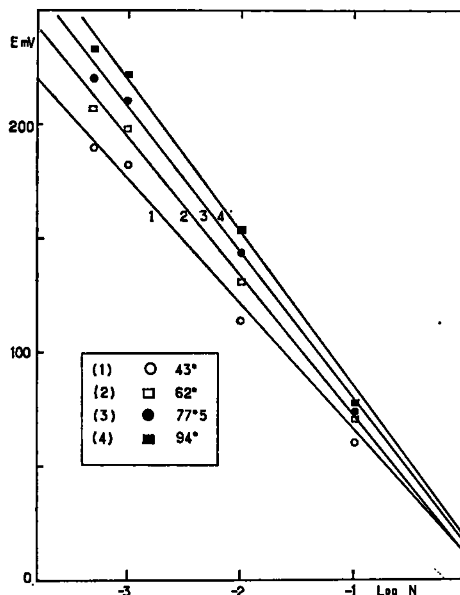
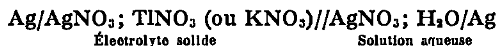


Fig. 2. — Différences de potentiel de la cellule $Ag/AgNO_3$; $KNO_3//AgNO_3$ (N); H_2O/Ag en fonction du logarithme des concentrations de $AgNO_3$ en solution aqueuse.

Les cellules « mixtes » ayant servi aux mesures de potentiel sont ainsi constituées :



$Ag/AgNO_3$; $TlNO_3$ (ou KNO_3)$//AgNO_3$; H_2O/Ag

Électrolyte solide Solution aqueuse

Les compositions molaires des matériaux ioniques solides sont : $AgNO_3$ (0,48); $TlNO_3$ ou KNO_3 (0,52). Les solutions aqueuses ont des molarités variant de 0,0001 à 1. Les figures 1 et 2 récapitulent les résultats obtenus. Les valeurs expérimentales des différences de potentiel s'expriment sous forme de l'équation

$$E = E_0 - (A + B) \log N,$$

où N représente la molarité de la solution aqueuse; $A = RT/0,43\,F$ est le coefficient de l'équation de Nernst; B est petit vis-à-vis de A et

représente des termes dus au potentiel de jonction ainsi qu'aux erreurs expérimentales. On a les valeurs suivantes pour chacun des mélanges :

$$AgNO_3 + TlNO_3 : \quad B = -6 \pm 1{,}5\ \text{mV};$$
$$AgNO_3 + KNO_3 : \quad B = 8 \pm 1{,}5\ \text{mV}.$$

Le potentiel E_0 varie linéairement d'environ 10 mV lorsque la température augmente de 30 à 90°C.

Ces mesures permettent de définir la tension normale de l'électrode en milieu solide par rapport à celle en milieu aqueux et, par suite, à l'électrode à hydrogène standard. Une comparaison directe avec cette dernière, à la température 298,16 K permettrait d'améliorer la précision. D'autre part, par suite de l'impossibilité d'effectuer des mesures directes de potentiel à cette température pour de nombreux solides ayant des résistances très élevées, on sera amené à tenir compte des potentiels de thermopiles afin d'exprimer la tension standard non isotherme [(2), (10)] d'une électrode en milieu ionique solide.

(*) Séance du 24 avril 1972.

(1) D. J. G. Ives et G. J. Janz, *References Electrodes*, Academic Press, London, 1961.
(2) J. Hladik, *Electrochimie des sels fondus*, Masson et Cie, Paris, 1969.
(3) J. Hladik, *Physics of Electrolytes*, II, Academic Press, London, 1972.
(4) M. Abraham, *Thèse Doctorat ès sciences*, Strasbourg, 1963.
(5) M. Abraham, *Electrochimica Acta*, 8, 1963, p. 115.
(6) M. Abraham et J. J. Hechler, *Electrochimica Acta*, 13, 1968, p. 1681.
(7) M. Abraham et J. J. Hechler, *Electrochimica Acta*, 14, 1969, p. 725.
(8) L. G. Boxall, *Ph. D.*, Université du Saskatchewan-Saskatoon, Canada, 1970.
(9) J. Hladik, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1771.
(10) G. Milazzo et R. Defay, *J. Electroan. Chem.*, 2, 1961, p. 419.

Laboratoire de Physique des Matériaux ioniques,
Faculté des Sciences,
Université de Dakar, Sénégal.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Recherche rapide de la géométrie d'une molécule à l'aide des méthodes LCAO semi-empiriques ne faisant intervenir que des intégrales mono et bicentriques.* Note (*) de MM. **Daniel Rinaldi** et **Jean-Louis Rivail**, présentée par M. Georges Champetier.

Le principe d'un calcul des dérivées de l'énergie d'une molécule par rapport aux coordonnées réduites est donné. Il permet une optimisation rapide de la géométrie moléculaire.

La détermination théorique d'une structure moléculaire, au moyen des méthodes de la Chimie quantique, nécessite la recherche du minimum de l'énergie totale E de la molécule par rapport aux différentes coordonnées réduites q_i définissant la géométrie [1].

Il est très difficile, sinon impossible, d'étudier la variation de l'énergie en fonction des paramètres internes pour des édifices complexes car ces variations sont très faibles comparées à l'énergie totale. En revanche, si l'on peut déterminer les dérivées premières de l'énergie par rapport à ces paramètres, on ramène alors ce problème à la résolution d'un système d'équations dont les résultats seront beaucoup plus faciles à obtenir et plus précis :

(1) $$\varphi_i = \frac{\partial E}{\partial q_i} = 0.$$

Lorsque la fonction d'onde est obtenue par une méthode variationnelle en résolvant les équations de Roothaan [2], le gradient de E peut s'exprimer analytiquement, ce qui représente le gros intérêt de cette méthode. Pour des calculs *ab initio*, la complexité des équations limiterait son application à des édifices trop élémentaires. Au contraire, ces équations sont très simples si la méthode ne fait intervenir que des intégrales bicentriques. Dans ces conditions seulement l'énergie peut toujours être exprimée sous la forme d'une somme de termes relatifs aux atomes séparés (E_A) et de termes relatifs aux couples d'atomes (E_{AB}) [3].

(2) $$E = \sum_{A} E_A + \sum_{A<B} E_{AB}.$$

Les valeurs des paramètres q_i à l'équilibre devront vérifier les relations

(3) $$\frac{\partial E}{\partial q_i} = 0$$

qui entraînent

(4) $$\sum_{A<B} \frac{\partial E_{AB}}{\partial q_i} = 0.$$

Les termes E_{AB} dépendent, dans les hypothèses faites, d'intégrales bicentriques du type $\beta_{\mu\nu}$ qui représentent les éléments de l'halmitonien en dehors de la diagonale principale où μ et ν désignent deux orbitales centrées sur deux atomes A et B différents; des intégrales coulombiennes et d'échange $\langle \lambda\mu \mid \nu\sigma \rangle$ dans lesquelles les orbitales λ, μ, ν et σ ne sont centrées que sur les deux atomes considérés. Ils dépendent en outre des éléments $P_{\lambda\sigma}$

Tableau

Édifices	Valeurs initiales	Valeurs finales	Nombre d'itérations
HF	R_{HF} = 0,90 Å	R_{HF} = 1,00 Å	4
H_2O	R_{OH} = 0,90 Å	R_{OH} = 1,03 Å	5
	▷ HOH = 120°	▷ HOH = 105°	
NH_3	R_{NH} = 0,90 Å	R_{NH} = 1,07 Å	4
	▷ HNH = 120°	▷ HNH = 107°	
CH_3OH	R_{CH_1} = 1,00 Å	R_{CH_1} = 1,12 Å	10
	R_{CH_2} = 1,00	R_{CH_2} = 1,12	
	R_{OH_4} = 1,00	R_{OH_4} = 1,03	
	R_{CO} = 1,40	R_{CO} = 1,37	
	▷ H_1CO = 120°	▷ H_1CO = 108°	
	▷ H_2CO = 120	▷ H_2CO = 111	
	▷ COH_4 = 120	▷ COH_4 = 106	
	▷ (H_1CO, H_1CO) = 120°	▷ (H_1CO, H_2CO) = 119°	
H—F...H—F	$R_{F_1F_2}$ = 2,44 Å	$R_{F_1F_2}$ = 2,43 Å	4
	$R_{F_1H_1}$ = 1,00	$R_{F_1H_1}$ = 1,00	
	$R_{F_2H_2}$ = 1,00	$R_{F_2H_2}$ = 1,003	
H_2O...HOH	$R_{O_1O_2}$ = 2,50 Å	$R_{O_1O_2}$ = 2,54 Å	10
	$R_{O_1H_1}$ = 1,00	$R_{O_1H_1}$ = 1,029	
	$R_{O_1H_2}$ = 1,00	$R_{O_1H_2}$ = 1,030	
	$R_{O_2H_3}$ = 1,00	$R_{O_2H_3}$ = 1,030	
	$R_{O_2H_4}$ = 1,00	$R_{O_2H_4}$ = 1,042	
	▷ $H_1O_1O_2$ = 120°	▷ $H_1O_1O_2$ = 127,5°	
	▷ $H_2O_1O_2$ = 120	▷ $H_2O_1O_2$ = 127,8	
	▷ $O_1O_2H_3$ = 120	▷ $O_1O_2H_3$ = 104,8	

de la matrice densité mais ceux-ci étant obtenus par un calcul variationnel, leurs dérivées par rapport aux coordonnées q_i seront nulles.

Ces coordonnées permettent de calculer les distances R_{AB} entre les atomes ainsi que les cosinus directeurs $\varkappa^j_{AB}$ (j de 1 à 3) du vecteur $\vec{R}_{AB}$.

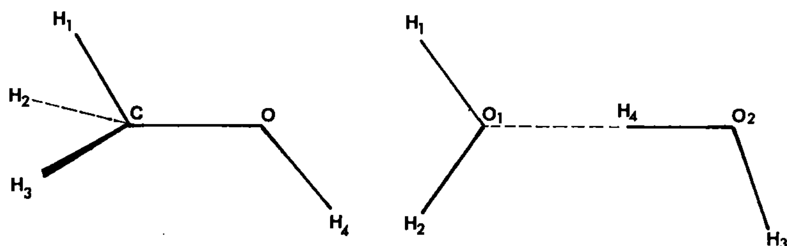
D'autre part, les intégrales bicentriques $\beta_{\mu\nu}$ ou $(\lambda\mu \mid \nu\sigma)$ peuvent toujours, moyennant un changement d'axes de référence pour les orbitales, s'exprimer en fonction des cosinus directeurs et d'intégrales qui ne dépendent que de la distance R_{AB}.

En effet, soit [T] la matrice qui transforme les orbitales λ, μ, ν, σ, en de nouvelles orbitales α, β γ, δ, repérées par rapport à un système d'axes

orthogonaux dont une direction coïncide avec la droite joignant les atomes A et B. Les intégrales précédentes s'écrivent

$$(5)\quad \begin{cases} \beta_{\mu\nu} = \sum_{\alpha\beta} T_{\mu\alpha} T_{\nu\beta} \beta_{\alpha\beta}, \\ \langle \lambda\mu \mid \nu\sigma \rangle = \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} T_{\mu\alpha} T_{\nu\beta} T_{\lambda\gamma} T_{\sigma\delta} \langle \gamma\alpha \mid \beta\delta \rangle. \end{cases}$$

Les sommations portent sur toutes les orbitales appartenant aux atomes A et B et correspondant aux orbitales précédentes λ, μ, ν et σ.



Structure étudiée du méthanol et du dimère de $H_2O...HOH$

Dans ces relations, les intégrales $H_{\alpha\beta}$ et $\langle \gamma\alpha \mid \beta\delta \rangle$ ne dépendent que de la distance R_{AB} et les éléments de la matrice [T] s'expriment simplement à partir des cosinus directeurs et sont indépendants de R_{AB}.

Les dérivées des intégrales bicentriques par rapport aux coordonnées des atomes se calculent donc à partir des dérivées par rapport aux angles des éléments de matrice [T] et des dérivées des intégrales $\beta_{\alpha\beta}$ et $\langle \gamma\alpha \mid \beta\delta \rangle$ par rapport à la distance interatomique. Ces dérivées peuvent être calculées analytiquement; cette façon de procéder conduit à des expressions de la dérivée plus simples que celle proposée par J. W. Mc Iver Jr et A. Komornicki [4] qui utilisent les dérivées des orbitales atomiques.

Un programme, appelé GEOMO, a été écrit en langage Fortran IV sur ce principe et permet la recherche rapide de la géométrie d'une molécule dans le cadre d'une méthode semi-empirique quelconque, à condition qu'elle ne fasse intervenir que des intégrales mono et bicentriques.

A titre indicatif, nous avons appliqué cette méthode à la recherche de la géométrie d'équilibre des molécules d'acide fluorhydrique, d'eau, d'ammoniac, de méthanol et des dimères linéaires de l'acide fluorhydrique et de l'eau, dans l'approximation CNDO/2.

Dans le cas du méthanol et du dimère de l'eau, le problème comporte huit paramètres (distances et angles) exprimés en utilisant les notations de la figure.

Le tableau indique les valeurs initiales et les valeurs finales des paramètres, ainsi que le nombre d'itérations nécessaire à leur obtention.

La méthode d'optimisation employée, ainsi que les détails du programme, feront l'objet d'une publication détaillée.

(*) Séance du 3 mai 1972.

(1) P. Pulay, *Molecular Physies*, 17, 1969, p. 197.

(2) C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, 23, 1951, p. 69.

(3) J. A. Pople et D. L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, Me Graw Hill, 1970.

(4) J. W. Mc Iver Jr et A. Komornicki, *Chem. Phys. Lett.*, 10, 1971, p. 303.

Laboratoire de Chimie théorique,
Équipe de Recherche
associée au C. N. R. S. n° 22,
Université de Nancy I,
Case officielle n° 72,
54-*Nancy* 01,
Meurthe-et-Moselle.

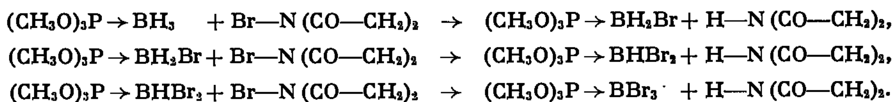
CHIMIE DE COORDINATION. — *Les complexes d'addition du phosphite de méthyle et des bromoboranes* $(CH_3O)_3P \rightarrow BH_{3-n}Br_n$: *synthèse et analyse structurale par spectrographie de résonance magnétique nucléaire* (^{31}P, ^{11}B *et* ^{1}H). Note (*) de MM. **Gérard Jugie** et **Jean-Pierre Laussac**, transmise par M. Fernand Gallais.

L'extension au composé d'addition du phosphite triméthylique et du monoborane de la méthode d'halogénation progressive déjà mise au point pour divers complexes phosphorés, permet d'obtenir la série $(CH_3O)_3 P \rightarrow BH_{3-n} Br_n$ et particulièrement le complexe $(CH_3O)_3 P \rightarrow BBr_3$ dont l'existence était mise en doute dans la littérature. L'identité et la structure de cette série de composés de coordination sont établies par spectrographie de RMN (^{31}P, ^{11}B et ^{1}H).

Les travaux de Gerrard et coll. [1] semblaient limiter la gamme des composés de coordination formés par les phosphites alcoyliques et les acides de Lewis du bore : ces auteurs ont, en effet, montré que l'action directe des trihalogénures de bore (BCl_3 et BBr_3) ne pouvait constituer une voie d'accès aux complexes $(RO)_3P \rightarrow BX_3$ puisque, même dans des conditions de température très basse, il y avait échange de radicaux alcoxylés et d'halogènes entre atome de phosphore et atome de bore.

Le méthode que nous proposons dans cette Note permet cependant d'obtenir tous les termes de la série $(CH_3O)_3P \rightarrow BH_{3-n} Br_n$ (avec $n = 1, 2$ et 3) en étendant le mode d'halogénation progressive déjà mis au point dans le cas des trialcoylphosphines (*P-B*) borane [2] et de la tris (diméthylamino) phosphine (*P-B*) borane [3].

Mode d'obtention. — Il repose sur le principe de la substitution progressive des trois atomes d'hydrogène du groupement borane du complexe $(CH_3O)_3P \rightarrow BH_3$ par des atomes de brome provenant de N-bromosuccinimide suivant les schémas réactionnels :



$$(CH_3O)_3P \rightarrow BH_3 + Br{-}N(CO{-}CH_2)_2 \rightarrow (CH_3O)_3P \rightarrow BH_2Br + H{-}N(CO{-}CH_2)_2,$$

$$(CH_3O)_3P \rightarrow BH_2Br + Br{-}N(CO{-}CH_2)_2 \rightarrow (CH_3O)_3P \rightarrow BHBr_2 + H{-}N(CO{-}CH_2)_2,$$

$$(CH_3O)_3P \rightarrow BHBr_2 + Br{-}N(CO{-}CH_2)_2 \rightarrow (CH_3O)_3P \rightarrow BBr_3 + H{-}N(CO{-}CH_2)_2.$$

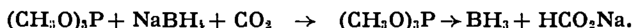
Dans les trois cas, les quantités équimoléculaires des produits de départ, en solution dans du benzène anhydre, sont mélangées à 0°C. Le mélange réactionnel maintenu sous forte agitation et lentement ramené à la température ambiante, laisse apparaître une précipitation de succinimide. Après filtration et évaporation du solvant on obtient les produits cherchés avec des rendements quantitatifs et dans un état de pureté satisfaisant comme le montre, dans les spectres de RMN, l'absence de tout pic autre que ceux qui sont attribuables au composé envisagé.

TABLEAU

Les spectres de RMN ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre opérant à 24,29 MHz pour ^{31}P, 19,25 MHz pour ^{11}B et 60,00 MHz pour ^{1}H. Les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en partie par million (10^{-6}) et les constantes de couplage (J) en hertz (Hz). Les étalons utilisés sont respectivement P_4O_6 externe, $(C_2H_5)_2O\,BF_3$ externe et $(CH_3)_4Si$ interne. En résonance du noyau ^{1}H les produits ont été examinès en solution dans CCl_4 à des concentrations voisines de 10 %.

		^{31}P			^{11}B				^{1}H	
N°	Composés	δ	$^{1}J_{BP}$	Mult.	δ	$^{1}J_{BP}$	$^{1}J_{BH}$	Mult.	δ_{CH_3}	$^{3}J_{POCH}$
0.	$(CH_3O)_3P$	—27	–	–	–	–	–	–	—3,48	10,8
1.	$(CH_3O)_3P \rightarrow BH_3$	— 6	96	4	+46	96	96	5	—3,73	11,3
2.	$(CH_3O)_3P \rightarrow BH_2Br$	+26	138	4	+30	131	131	4	—3,84	10,4
3.	$(CH_3O)_3P \rightarrow BHBr_2$	+54	185	4	+21	194	142	4	—4,05	11,2
4.	$(CH_3O)_3P \rightarrow BBr_3$	+72	270	4	+20	274	–	2	—4,16	10,4

Les composés mono- et dibromés sont, à la température ambiante, des liquides incolores et visqueux alors que le complexe du tribromure de bore est un solide qui fond aux environs de 100°C. Le composé de départ $(CH_3O)_3P \rightarrow BH_3$ a été préparé suivant la méthode de Reetz [1] :



$$(CH_3O)_3P + NaBH_4 + CO_2 \rightarrow (CH_3O)_3P \rightarrow BH_3 + HCO_2Na.$$

MODE D'IDENTIFICATION. — L'identification et la détermination de la structure des différents composés d'addition envisagés ont pu être précisées par l'étude des spectres de RMN (^{31}P, ^{11}B et ^{1}H), dont les principaux résultats (paramètres δ et J, multiplicité des massifs de résonance) sont rassemblés dans le tableau.

En résonance du noyau ^{31}P, les conditions expérimentales ne permettant de détecter que les couplages importants (quelques dizaines d'hertz), les spectres des composés n°s 2, 3 et 4 apparaissent sous forme de quadruplets de pics d'égale intensité et distants de $^{1}J_{BP}$ par suite du voisinage immédiat du noyau ^{11}B ($I = 3/2$), figure de résonance en tout point comparable à celle déjà obtenue pour le composé n° 1 [(5), (6), (7)].

Réciproquement, dans le cas du noyau ^{11}B, les spectres de résonance se présentent initialement sous la forme d'un doublet de pics séparés par le couplage $^{1}J_{BP}$. Chaque membre de ce doublet possède à son tour une multiplicité fonction du spin total de la particule complexe constituée par les noyaux d'hydrogène ($^{1}J_{BH}$) directement liés au bore (BH_2Br $I_T = 2/2$, $BHBr_2$ $I_T = 1/2$ et BBr_3 $I_T = 0$, les noyaux de brome étant considérés à ce plan comme magnétiquement inactifs). Pour les complexes n°s 1 et 2 la proximité des valeurs absolues des couplages $^{1}J_{BP}$ et $^{1}J_{BH}$ abaisse d'ailleurs la multiplicité théorique respectivement de 8 à 5 et de 6 à 4.

En ce qui concerne le noyau ^{1}H, les figures de résonance sont essentiellement constituées par les pics attribuables aux protons des groupe-

ments méthoxylés $C\underline{\underline{H}}_3$—O qui résonnent sous forme de doublets par intervention du couplage à longue distance $^3J_{POCH}$. En dehors du cas bien connu du composé n° 1 [(6), (7)] il n'a pas été possible de détecter la résonance des noyaux hydrures de bore B—$\underline{\underline{H}}$.

En définitive, pour les composés n°s 2, 3 et 4 qui, à notre connaissance, n'avaient fait l'objet d'aucune description dans la littérature, l'allure des spectres des noyaux ^{31}P, ^{11}B et ^1H confirme bien la structure proposée; on retiendra comme particulièrement significatifs de la présence d'une liaison de coordination P → B entre la molécule de phosphite et l'acide de Lewis du bore :

— le dédoublement du signal de résonance du noyau ^{11}B par intervention du couplage direct $^1J_{BP}$;

— l'éclatement du signal de résonance du noyau ^{31}P en quatre pics d'égale intensité.

Enfin, l'évolution des valeurs des paramètres δ et J consignés dans le tableau permet de remarquer essentiellement :

— le déplacement vers les champs faibles de la position des pics de résonance $C\underline{\underline{H}}_3$—O en rapport avec l'accroissement d'électronégativité effective de l'atome de bore par substitutions progressives des atomes d'hydrogène par des atomes de brome;

— l'accroissement de la valeur absolue du couplage $^1J_{BH}$ et la diminution de $\delta^{11}B$ lorsque n passe de 1 à 3 qui, en reprenant les hypothèses de Gutowsky (8) et de Phillips (9), accompagneraient la diminution de caractère *s* de l'orbitale hybride de la liaison B—H;

— l'important déplacement vers les champs forts de la constante d'écran du noyau ^{31}P en accord avec les observations déjà effectuées pour le composé n° 1 (7).

(*) Séance du 3 mai 1972.

(1) M. FRAZER, W. GERRARD et J. PATEL, *Chem. and Ind.*, 1959, p. 90 et 728; W. GERRARD et M. LINDSAY, *Ibid.*, 1960, p. 152; R. BEDELL, M. FRAZER et M. GERRARD, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 4037.

(2) G. JUGIE, J.-P. LAUSSAC et J.-P. LAURENT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 4235.

(3) G. JUGIE, J.-P. LAUSSAC et J.-P. LAURENT, *J. inorg. nucl. Chem.*, 32, 1970, p. 3455.

(4) T. REETZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 5039.

(5) E. MOONEY et B. THORNHILL, *J. inorg. nucl. Chem.*, 28, 1966, p. 2225.

(6) J. VERKADE, R. KING et C. HEITSCH, *Inorg. Chem.*, 3, 1964, p. 884.

(7) G. JUGIE et J.-P. LAURENT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 838.

(8) H. GUTOWSKY, D. MC CALL et C. SLICHTER, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 279.

(9) W. PHILLIPS, H. MILLER et E. MUETTERTIES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 4496.

Laboratoire associé au C. N. R. S. n° 160, Université Paul Sabatier, 38, rue des Trente-Six-Ponts, 31-Toulouse, Haute-Garonne.

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude radiocristallographique du dihydrogéno-orthophosphate de thallium I.* Note (*) de M. **Yves Oddon**, Mme **Claude Caranoni** et M. **Aymond Tranquard**, transmise par M. Louis Royer.

Le dihydrogénoorthophosphate de thallium I, TlH_2PO_4 anhydre, cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace C 2/*m*. Les paramètres sont les suivants : $a = 14,34$ Å ; $b = 4,51$ Å ; $c = 5,52$ Å ; $\beta = 91°30'$. La maille élémentaire contient 4 molécules.

L'étude de ce sel a été commencée par Lamy et des Cloizeaux [1]. D'après ces deux auteurs, le rapport des axes des cristaux monocliniques est :

$$a : b : c = 3,175 : 1 : 1,457; \qquad \beta = 91°44'.$$

La densité est 4,723.

Ce travail reprend cette étude en donnant les paramètres et le groupe spatial de ce composé ainsi que l'indexation des raies du spectre de poudres.

Le produit utilisé a été préparé par une méthode mise au point par l'un d'entre nous [2] consistant essentiellement à attaquer un métal titrant au moins 99,999 % en thallium, par l'acide orthophosphorique « RP » en présence d'eau oxygénée « RP ».

Le phosphate de thallium I est recristallisé dans l'eau plusieurs fois puis séché sous vide, à 150°C, pendant une semaine. La pureté du produit est contrôlée notamment par une méthode de dosage potentiométrique dérivée de celle de Zintl et Rienacker [3].

Pour l'obtention de monocristaux, nous évaporons lentement, à température ambiante, une solution saturée du produit ainsi obtenu. Il se forme des aiguilles très fines (5 à 6 mm de long; diamètre : 1/10 de millimètre), translucides et incolores, de sel anhydre.

L'étude radiocristallographique par diagrammes de Laue en transmission, par cristal tournant ou oscillant, a confirmé la symétrie monoclinique.

Les paramètres calculés à partir des diagrammes réalisés sur monocristaux ont été affinés à l'aide du spectre de poudres et les valeurs retenues sont les suivantes :

$$\left.\begin{array}{l} a = 14,34 \pm 0,01 \text{ Å} \\ b = 4,51 \pm 0,01 \text{ Å} \\ c = 6,52 \pm 0,01 \text{ Å} \\ \beta = 91°30' \pm 10' \end{array}\right\} \quad a : b : c : 3,179 : 1 : 1,445.$$

Les clichés de plans réciproques $(h\,0\,l)$, $(h\,1\,l)$, $(h\,2\,l)$, $(h\,k\,0)$, $(h\,k\,1)$, $(0\,k\,l)$ réalisés par les méthodes de Weissenberg et de précession obéissent aux conditions de réflexion :

$$\begin{array}{ll} h\,k\,l: & h + k = 2n, \\ h\,0\,l: & (h = 2n), \\ 0\,k\,0: & (k = 2n). \end{array}$$

TABLEAU

d_{mes}	d_{calc}	h k l	I/I_0	d_{mes}	d_{calc}	h k l	I/I_0
4,870...	4,870	2 0 $\bar{1}$	10	2,056...	2,056	2 2 $\bar{1}$	10
4,751...	4,741	2 0 1	10	1,928...	1,930	1 1 3	10
4,307...	4,307	1 1 0	8	1,908...	1,908	4 2 0	10
3,581...	4,584	4 0 0	100	1,854...	1,855	0 2 2	8
3,252...	2,256	0 0 2	40	1,829...	1,826	4 0 3	5
2,947...	2,951	3 1 $\bar{1}$	10	1,786...	1,787	8 0 0	25
2,900...	2,906	3 1 1	10	1,657...	1,657	4 2 $\bar{2}$	5
2,604...	2,604	1 1 $\bar{2}$	10	1,628...	1,628	0 0 4	10
2,590...	2,586	1 1 2	10	1,594...	1,594	2 0 $\bar{4}$	8
2,448...	2,437	4 0 $\bar{2}$	10	1,583...	1,583	6 2 1	8
2,378...	2,384	6 0 0	10	1,548...	1,548	8 0 2	10
	2,375	4 0 2		1,496...	1,496	1 3 0	8
2,330...	2,330	3 1 $\bar{2}$	5		1,496	4 0 $\bar{4}$	
2,285...	2,282	5 1 $\bar{1}$	15	1,466...	1,466	4 0 4	5
	2,288	3 1 2		1,430...	1,430	10 0 0	5
2,257...	2,260	0 2 0	25		1,429	7 1 $\bar{3}$	
	2,257	6 0 $\bar{1}$		1,401...	1,401	8 2 0	8
2,215...	2,220	6 0 1	10	1,388...	1,389	10 0 1	5
2,092...	2,092	2 0 3	5				

Les réflexions observées déterminent donc les groupes spatiaux C_2, C *m* ou C 2/*m*.

Le test piézoélectrique effectué en exerçant la contrainte d'une part sur le cristal, perpendiculairement à l'axe de symétrie A_2, d'autre part sur la poudre, est négatif. Il en résulte une très grande présomption pour le groupe d'espace C 2/*m*.

Le diagramme de poudre a été réalisé au diffractomètre avec compteur à scintillation et rayonnement K_α du cuivre. Le réglage de cet appareil a été vérifié auparavant par passage de la plaque étalon au silicium. Les résultats sont rassemblés dans le tableau.

La maille élémentaire contient quatre molécules TlH_2PO_4 qui conduit à une densité calculée de 4,752, valeur qui coïncide bien avec celle donnée par la bibliographie [1].

(*) Séance du 3 mai 1972.

(1) LAMY et DES CLOIZEAUX, *Ann. Chim. Phys.*, [4], 17, 1869, p. 323.
(2) A. TRANQUARD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2578.
(3) E. ZINTL et G. RIENACKER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 153, 1926, p. 276.

Laboratoire de Physicochimie minérale,
associé au C. N. R. S.,
Université Claude-Bernard Lyon I,
43, *rue du* 11 *Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne, Rhône.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Solvatation des cations alcalins dans les mélanges eau-diméthylsulfoxyde.* Note (*) de Mme JACQUELINE COURTOT-COUPEZ et M. CHRISTIAN MADEC, présentée par M. Gaston Charlot.

Les coefficients d'activité de transfert des cations alcalins, de l'eau à des mélanges eau-diméthylsulfoxyde, ont été évalués en adoptant l'hypothèse extrathermodynamique de H. Strehlow. Comme le proton et les ions Ag^+ et Tl^+, les cations Li^+, Na^+, K^+, Rb^+ et Cs^+ sont plus solvatés dans les mélanges que dans l'eau. Cependant, les résultats obtenus montrent que l'interprétation de la variation de solvatation des espèces ioniques dans ces milieux est influencée par le choix de l'hypothèse de travail retenue.

Lors d'une précédente étude [(1), (2), (3)] relative aux interactions soluté-solvant dans les mélanges eau-diméthylsulfoxyde, nous avons montré que du point de vue de la solvatation des cations, il convenait de distinguer trois catégories de mélanges : ceux très riches en eau, ceux riches en diméthylsulfoxyde et enfin les mélanges intermédiaires. Pour confirmer ces résultats, nous nous sommes proposé d'évaluer les coefficients d'activité de transfert des cations Li^+, Na^+, K^+, Rb^+ et Cs^+ de l'eau à ces milieux. Étant donné les difficultés expérimentales de détermination des potentiels normaux des couples des métaux alcalins $M_\downarrow/M^+$ en milieu hydroorganique, nous avons été conduit à étudier le comportement des couples $M\,(Hg)/M^+$ dans les mélanges eau-diméthylsulfoxyde en effectuant des mesures polarographiques. Dans ces milieux mixtes, l'électrode à gouttes de mercure n'a été que rarement utilisée. A notre connaissance, les seuls travaux publiés concernent la réduction de l'oxygène (4) et de diverses quinones (5) d'une part, l'influence du diméthylsulfoxyde sur la capacité de double couche (6) d'autre part.

ÉVALUATION DES COEFFICIENTS D'ACTIVITÉ DE TRANSFERT DES CATIONS ALCALINS DE L'EAU AUX MÉLANGES EAU-DIMÉTHYLSULFOXYDE. — Lorsque l'on adopte l'hypothèse extrathermodynamique de H. Strehlow (7), la connaissance des potentiels normaux d'un couple $M_\downarrow/M^+$ mesurés par rapport à celui du système ferrocène/ferricinium dans l'eau et dans un solvant S, permet d'évaluer le coefficient d'activité de transfert du cation M^+ de l'eau à ce solvant. De la même façon, ce coefficient peut être déterminé à partir des potentiels normaux du couple $M\,(Hg)/M^+$ dans l'eau et le solvant S, la force électromotrice standard de la pile $M_\downarrow \mid M^+A^- \mid M\,(Hg)$ étant indépendante du milieu solvant. En réalité, nous avons mesuré non pas les potentiels normaux mais les potentiels de demi-vague correspondant aux réactions



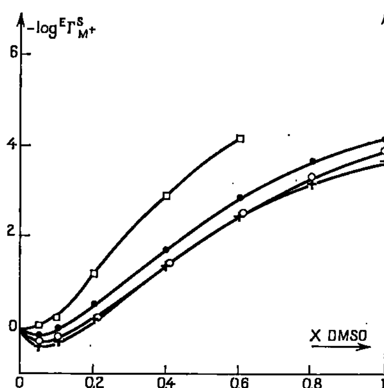
$$M^+ + Hg + e \rightleftharpoons M\,(Hg).$$

Dans le cas d'un système réversible, ces grandeurs sont reliées par les expressions suivantes [(8), (9)] :

$$(E_{1/2})_S - (E_{1/2})_E \neq (E^0_{M(Hg)/M^+})_S - (E^0_{M(Hg)/M^+})_E = (E^0_{M_\gamma/M^+})_S - (E^0_{M_\gamma/M^+})_E = \frac{RT}{F} \operatorname{Ln} {}^E\Gamma^S_{M^+}.$$

Nous avons représenté sur la figure les résultats relatifs aux cations Na^+, K^+, Rb^+ et Cs^+ dont nous avons vérifié la réversibilité de la réduction polarographique dans l'eau, les mélanges eau-diméthylsulfoxyde et le diméthylsulfoxyde pur.

Remarque. — La précision obtenue sur l'évaluation du coefficient d'activité de transfert du cation Li^+ par la technique polarographique devient de plus en plus médiocre lorsque la teneur du milieu solvant en diméthyl-



Variation du logarithme des coefficients d'activité de transfert des cations alcalins de l'eau aux mélanges eau-diméthylsulfoxyde en fonction de la fraction molaire en solvant organique.

□ Li^+; ● Na^+; ○ K^+; + Rb^+ et Cs^+.

sulfoxyde augmente. Dans le solvant organique pur, la différence entre le coefficient d'activité de transfert de ce cation déduit des potentiels normaux du couple Li_γ/Li^+ (10) d'une part et celui évalué à partir des potentiels de demi-vague d'autre part est supérieure à deux unités de logarithme. Cette différence ne peut être uniquement attribuée à l'irréversibilité de la réduction du cation Li^+ à l'électrode à gouttes de mercure. Dans le cas des mélanges dont la fraction molaire en diméthylsulfoxyde est inférieure à 0,6, nous pensons que la connaissance des potentiels de demi-vague permet d'évaluer le coefficient d'activité de transfert avec une précision supérieure à 0,4 unité de logarithme. Dans ces milieux, comme dans l'eau pure (12), la réduction du cation Li^+ apparaît en effet comme réversible. Nous avons donc représenté sur la figure les variations du coefficient d'activité de transfert du cation Li^+ dans les mélanges riches en eau.

Discussion. — L'analyse des courbes de la figure montre que la variation de solvatation des cations alcalins en fonction de la composition du milieu solvant est tout à fait analogue à celle du proton et des cations Ag^+ et Tl^+ [(1), (2), (3)]. La très faible variation des coefficients d'activité de transfert enregistrée dans les milieux très riches en eau ($0 < X_{DMSO} < 0{,}1$) permet d'affirmer que ce sont uniquement les molécules d'eau qui solvatent les cations. Les cations alcalins sont même moins solvatés dans ces milieux que dans l'eau. La diminution de la solvatation étant d'autant plus importante que le caractère briseur de l'ion est élevé, nous pensons, comme J. P. Morel (13), que les milieux très riches en eau sont plus structurés que l'eau pure.

Dans les milieux riches en diméthylsulfoxyde ($0{,}8 < X_{DMSO} < 1$) la solvatation par le solvant organique devient prépondérante. A. I. Popov et coll. [(14), (15)] ont montré par résonance magnétique nucléaire et par spectrophotométrie infrarouge que les cations alcalins étaient fortement solvatés par le diméthylsulfoxyde.

Le domaine intermédiaire ($0{,}1 < X_{DMSO} < 0{,}8$) peut être considéré comme une zone de solvatation mixte. Il est vraisemblable que l'entourage des cations par les molécules d'eau et de diméthylsulfoxyde varie alors de façon continue.

Ayant évalué le coefficient d'activité de transfert du cation Cs^+ en adoptant l'hypothèse relative au couple ferrocène-ferricinium, nous sommes donc en mesure de comparer directement deux hypothèses extrathermodynamiques classiques; celle de H. Strehlow (${}^{E}\Gamma^{S}_{Fc} = {}^{E}\Gamma^{S}_{Fc^+}$) (7) d'une part et celle de V. A. Pleskov (${}^{E}\Gamma^{S}_{Cs^+} = 1$) (15) d'autre part. Nos résultats (*fig.*) montrent que les coefficients d'activité de transfert des ions individuels obtenus de ces deux manières seront très différents. En particulier, si l'on adopte l'hypothèse de V. A. Pleskov, les cations alcalins ne présentent pas de minimum de solvatation dans les milieux très riches en eau.

Ce travail met en évidence l'importance du choix de l'hypothèse de travail et la nécessité d'études structurales pour interpréter les variations de solvatation des espèces ioniques dans les mélanges eau-diméthylsulfoxyde.

(*) Séance du 17 avril 1972.

(1) J. Courtot-Coupez, C. Madec et M. Le Demezet, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1397.

(2) C. Madec, *Thèse de 3e cycle*, Brest, 1970.

(3) J. Courtot-Coupez, M. Le Demezet, A. Laouenan et C. Madec, *J. Electroanal. Chem.*, 29, 1971, p. 21.

(4) T. Fujinaga, K. Izutsu et T. Adachi, *Bull. Soc. chim. Jap.*, 42, 1969, p. 140.

(5) P. Fric, R. Gaboriaud et R. Schaal, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1840.

(6) R. Payne, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 489.

(7) H. Strehlow, *The chemistry of non-aqueous solvenls* (J. J. Lagowski), Academic Press Inc., New York, N. Y., 1966, chap. 4.

(8) R. TAKAHASHI, *Talanta*, 12, 1965, p. 1211.
(9) J. L. SUE, *Thèse de 3e cycle*, Lyon, 1971.
(10) J. BROADHEAD et P. J. ELVING, *J. Electrochem. Soc.*, 118, 1971, p. 63.
(11) D. R. COGLEY et J. N. BUTLER, *J. Electrochem. Soc.*, 113, 1966, p. 1076.
(12) J.-P. MOREL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1405.
(13) B. W. MAXEY et A. I. POPOV, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 4470.
(14) J. L. WUEPPER et A. I. POPOV, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 1493.
(15) V. A. PLESKOV, *Usp. Khim.*, 16, 1967, p. 254.

Laboratoire de Chimie analytique,
Université
de Bretagne occidentale,
6, *avenue Le Gorgeu,*
29 N-*Brest,*
Finistère.

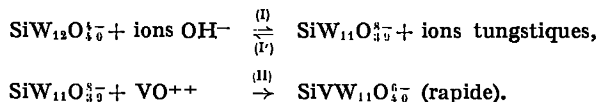
CHIMIE MINÉRALE. — *Réactivité des hétéropolyanions 12-tungstiques vis-à-vis de l'ion* $[V^{IV}O]^{++}$. Note (*) de M. PIERRE SOUCHAY et Mme GENEVIÈVE SALAMON-BERTHO, transmise par M. Georges Chaudron.

La cinétique de la réaction de l'ion VO^{++} sur les ions $SiW_{12}O_{40}^{4-}$ et $PW_{12}O_{40}^{3-}$ en vue de substituer un atome V^{IV} à un atome W^{VI}, met en évidence deux mécanismes : un mécanisme par dissociation préalable pour le premier ion, et un mécanisme par interchange principalement pour l'autre.

Des travaux récents ont mis en évidence de nombreux hétéropolyanions du type $XZW_{11}O_{40}H_x^{y-}$, où X = atome central habituel (ici P ou Si) et Z = métal de transition (ici V^{IV}) se substituant à un atome de W (Mo) de la série 12 [(1), (2), (3)].

On pouvait penser logiquement que le mécanisme de leur formation consistait en une addition du cation Z^{m+} sur l'ion de la série 11; en vue de la vérifier, nous avons étudié la cinétique de l'action de VO^{++} sur les phospho- et silico-12-tungstates.

1. SILICO-12-TUNGSTATES. — Le mécanisme serait du type :



$$SiW_{12}O_{40}^{4-} + \text{ions } OH^- \underset{(I')}{\overset{(I)}{\rightleftharpoons}} SiW_{11}O_{39}^{8-} + \text{ions tungstiques},$$

$$SiW_{11}O_{39}^{8-} + VO^{++} \overset{(II)}{\rightarrow} SiVW_{11}O_{40}^{6-} \text{ (rapide)}.$$

La réaction est suivie par spectrophotométrie en tampon succinique, en mesurant à 540 nm l'absorption due au complexe, et défalquant (pour les rapports initiaux $V/Si \geq 1,2$) celle de l'ion $VW_5O_{19}^{4-}$ (4) provenant de la combinaison des ions tungstiques libérés avec VO^{++} en excès; on a vérifié séparément que (II) est rapide.

A pH 5,50, la réaction (I), en l'absence de VO^{++}, est totale, quoique sa vitesse soit faible (ordre 1; $t_{1/2} \simeq 76$ mn à 25°); elle a été étudiée par spectrophotométrie, en mesurant à 262 mm la disparition de l'anion 12.

On constate, à ce pH, que la vitesse d'apparition de l'ion mixte est exactement la même que celle de disparition de l'ion silico-12, ne dépendant pas de la proportion de VO^{++} au départ (4.10^{-4} à 32.10^{-4} contre 4.10^{-4} en silico-12-tungstate); ceci prouve que (I) est bien l'étape limitante.

Ce dernier point est également prouvé en faisant varier le pH; dans les deux cas, la vitesse est d'ordre 1 par rapport aux ions OH^-, et l'on a mesuré :

$$v = \frac{d\,[\text{Ion mixte}]}{dt} = k\,[SiW_{12}O_{40}^{4-}]\,[OH^-]$$

avec $k = (2,8 \mp 0,4).10_4$ mole^{-6}.mn^{-1} à 25°C.

Même à pH 4,9, où (I) n'est plus totale en l'absence de VO^{++} (32 % de $SiW_{12}O_{40}^{4-}$ transformé à l'équilibre), la loi précédente est vérifiée, car l'équilibre $\underset{(I)}{\overset{(I')}{\rightleftharpoons}}$ est continuellement déplacé par la réaction (II) rapide.

2. Phospho-12-tungstate. — En raison de la réactivité plus grande de cet ion, (I) est très rapide et l'on est amené à étudier la réaction à des pH où la formation de l'ion $PW_{11}O_{39}^{7-}$ serait nulle en l'absence de VO^{++}, c'est-à-dire en milieu HCl 0,1 à 0,5 M, où de plus l'espèce $VW_5O_{19}^{4-}$ ne se forme pas, ce qui dispense de correction (force ionique maintenue égale à 1 par NaCl).

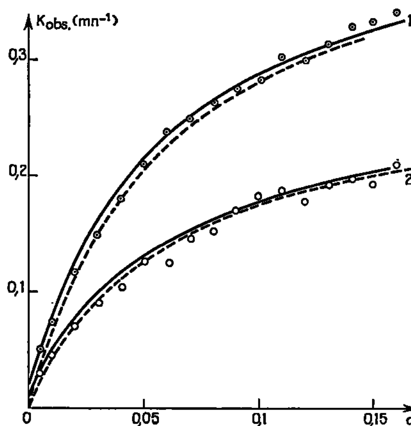


Fig. 1. — Variation de K_{obs} en fonction de la concentration initiale en ions VO^{++}.

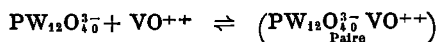
HCl : courbe 1 : 0,2; courbe 2 : 0,25.

○ points expérimentaux; ——— calcul d'après l'équation de vitesse ($k_1 \neq 0$);

- - - - - calcul pour $k_1 = 0$.

Contrairement au cas précédent, la vitesse dépend de la concentration a de VO^{++} au départ (5.10^{-4} à 0,2 M contre $b = 5.10^{-4}$ M en acide phospho-12-tungstique).

Ce fait conduit à supposer l'intervention d'un mécanisme d'interchange par formation préalable de paire d'ion,



$$PW_{12}O_{40}^{3-} + VO^{++} \rightleftharpoons \underset{\text{Paire}}{(PW_{12}O_{40}^{3-}\,VO^{++})}$$

prééquilibre rapide de constante K.

Si l'on admet concurremment un mécanisme analogue à celui observé pour $SiW_{12}O_{40}^{4-}$ on obtient, à une acidité donnée (k_1 a même signification que pour ce dernier, et k_p désigne la vitesse d'interchange de la paire d'ions) :

$$v = k_1\,[PW_{12}\,O_{40}^{3-}] + k_p\ \ [\text{Paire}].$$

On sait alors que

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{k_1 + k_p \mathrm{K} [\mathrm{V^{IV}}]}{1 + \mathrm{K} [\mathrm{V^{IV}}]} \text{ [Substrat total]},$$

où x = concentration de $PVW_{11}O_{40}^{5-}$, et [Substrat total] = concentration totale de $PW_{12}O_{40}^{3-}$ et de la Paire au temps t.

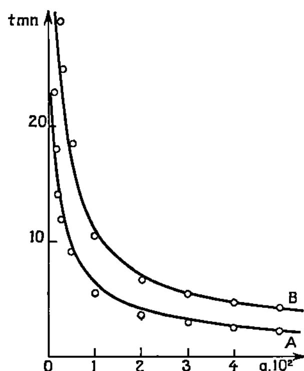


Fig. 2. — Variation du temps pour un degré d'avancement donné en fonction de a.

○ points expérimentaux; ——— calcul d'après l'équation de vitesse.

[HCl] : 0,2 M.

Courbe A : $x = 2.10^{-4}$; Courbe B : $x = 3.10^{-4}$.

Cette expression conduit à

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1 + k_p \mathrm{K} (a - x)}{1 + \mathrm{K} (a - x)} (b - x).$$

En étudiant la cinétique en présence d'un excès de VO^{++} ($a/b > 10$) on détermine, pour une acidité donnée, une loi de pseudo-premier ordre avec

$$k_{obs} = \frac{k_1 + k_p \mathrm{K}\, a}{1 + \mathrm{K}\, a},$$

ce qui donne, par intégration :

$$\mathrm{Log} \frac{b}{b - x} = k_{obs}\, t.$$

L'allure des courbes $k_{obs} = f(a)$ montre que k_1 doit avoir une valeur très faible (mécanisme par interchange prédominant) et que K a n'est jamais négligeable devant 1 (sinon nous obtiendrions des droites).

De ce fait, les constantes sont calculées par itération, en adoptant pour k_1 une valeur sensiblement égale à 4 % de celle de k_p, ordre de grandeur qui sera justifié par la suite; on obtient ainsi :

HCl	K (M^{-1})	k_p (mn^{-1})	k_1 (mn^{-1})
0,10..............	–	1,60	0,06
0,15..............	16,7 ± 0,8	0,74	0,03
0,20..............	–	0,45	0,02
0,25..............	–	0,28	0,01

Les courbes en traits pleins de la figure 1 sont calculées d'après ces valeurs.

Pour justifier l'ordre de grandeur de k_1, la cinétique a été étudiée en faisant varier la concentration initiale a jusqu'à de faibles valeurs. Les temps expérimentaux obtenus à un degré d'avancement donné sont comparés avec ceux calculés par intégration de l'expression complète de v (calculs effectués sur calculateur électronique « I. B. M. » 360).

La figure 2 donne un exemple de courbes $t = f(a)$ pour deux valeurs de x (acidité : 0,2 M) en utilisant la valeur $k_1 = 0{,}02\ mn^{-1}$ donnée précédemment, et justifie cette valeur.

Des résultats plus nombreux sont donnés par ailleurs [(5), (6)].

Influence du pH. — Les résultats à diverses concentrations en HCl montrent que k_p est inversement proportionnelle à $[H^+]^2$.

Il faut donc admettre que le passage



$$[PW_{12}O_{40}^{3-}\ VO^{++}] \xrightarrow{6\ OH^-} PW_{11}VO_{40}^{5-} + WO_4^{--} + 3\ H_2O$$

qui consomme des ions OH^-, implique un prééquilibre rapide de déprotonation faisant intervenir $2\ OH^-$, et précédant l'interchange.

(*) Séance du 24 avril 1972.

(1) C. M. Tourné et G. F. Tourné, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1124.
(2) T. J. R. Weakley et S. A. Malik, *J. inorg. nucl. Chem.*, 29, 1967, p. 2935.
(3) C. M. Tourné, G. F. Tourné, S. A. Malik et T. J. R. Weakley, *J. inorg. nucl. Chem.*, 32, 1970, p. 3875.
(4) P. Souchay et G. Salamon-Bertho, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1574.
(5) G. Salamon-Bertho, *Thèse de Doctorat d'État*, Paris, 1971.
(6) G. Salamon-Bertho, *Rev. Chim. min.* (à paraître).

Laboratoire de Chimie IV,
8, rue Cuvier,
75-Paris, 5e.

CHIMIE MINÉRALE. — *Un tungstate basique de lithium* $Li_6W_2O_9$.

Note (*) de MM Michel Parmentier, Charles Gleitzer et Jacques Aubry présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude du système Li_2WO_4-Li_4WO_5 révèle l'existence à basse température (< 520°C) d'un tungstate basique de composition $Li_6W_2O_9$. Ce composé est cubique simple et assez peu soluble; il subit dès 550°C une décomposition peritectoïde; il forme avec W un binaire simple.

Dans le cadre d'une étude des oxydes ternaires du lithium avec le molybdène ou le tungstène, nous avons repris l'action de Li_2O sur WO_2. J. M. Reau [1] a montré que cette réaction conduit à la dismutation du tungstène IV en métal et tungstène VI à 750°C :



$$3\,Li_2O + 3\,WO_2 = Li_2WO_4 + Li_4WO_5 + W.$$

Considérant que cette réaction pouvait se trouver bloquée à basse température, nous avons opéré à 450-500°C. Le produit obtenu est noir et s'avère être un mélange de tungstène métal, très divisé, et d'un tungstate VI, de composition $Li_6W_2O_9$, révélé par un diagramme de rayons X cubique simple.

Pour établir sa composition avec plus de certitude, nous avons estimé nécessaire de reprendre l'étude détaillée du système Li_2WO_4-Li_4WO_5 à la température de 500°C. Récemment, J. M. Reau et C. Fouassier [2] ont montré qu'à température plus élevée il s'agit d'un binaire simple.

Les produits de départ sont Li_2WO_4 et Li_2O. Ils sont mélangés en proportions telles que le système Li_2WO_4-Li_4WO_5 est fragmenté en dix intervalles égaux. Les mélanges sont placés à 500°C dans un creuset d'alumine introduit dans une ampoule scellée de « pyrex » contenant de l'oxygène sous une pression de 600 Torr. Plusieurs recuits, avec broyages intermédiaires, sont nécessaires.

Les diagrammes X des produits obtenus confirment l'existence d'un tungstate basique de composition $Li_6W_2O_9$, de structure cubique simple, avec $a = 8{,}31 \pm 0{,}01$ Å. Le tableau suivant donne la liste des distances réticulaires observées et calculées, ainsi que les intensités relatives mesurées. La seule raie absente est la raie 320. Les groupes d'espaces possibles sont donc les suivants : P 23, $P\,m^3$-$P\,\bar{4}3\,m$-P 43 et $P\,m\,3\,m$.

Ce diagramme n'est pas sans rappeler celui de Li_4WO_5 α, cubique type NaCl avec $a = 4{,}15$ Å, où une surstructure, correspondant à un ordre des cations, permettrait de doubler la maille. Cependant, l'étude du diagramme de phases exclut cette possibilité.

D'autre part, la densité mesurée : $5{,}06 \pm 0{,}01$ g/ml implique 28 atomes d'oxygène par maille (d_{calc} : 4,98). Ce résultat permet de faire une analogie

TABLEAU



$Li_6W_2O_9$

$h\ k\ l$	d_{mes}	d_{calc}	$(I/I_0)_{mes}$ (%)
1 0 0	8,31	8,31	17
1 1 0	5,86	5,87	2
1 1 1	4,78	4,79	100
2 0 0	4,13	4,15	9
2 1 0	3,71	3,72	20
2 1 1	3,39	3,39	52
2 2 0	2,944	2,949	17
3 0 0	2,779	2,770	49
3 1 0	2,632	2,627	20
3 1 1	2,520	2,505	5
2 2 2	2,400	2,398	18
3 2 1	2,236	2,220	5
4 0 0	2,076	2,077	36
4 1 0	2,015	2,015	17
4 1 1	1,954	1,958	5
3 3 1	1,905	1,906	26
4 2 0	1,857	1,858	12
4 2 1	1,810	1,812	3
3 3 2	1,771	1,772	4
4 2 2	1,699	1,696	9
5 0 0	1,662	1,662	3
4 3 1	1,630	1,629	2
3 3 3	1,599	1,599	6
5 2 0	1,543	1,543	13
5 2 1	1,517	1,517	4
4 4 0	1,468	1,468	16

avec la variété cubique de Li_2WO_4 dopé au fer et étudié par S. V. Borisov, R. F. Klevtsova et N. N. Belov ([3]). Selon eux, ce composé se formule $Li_{14}FeW_7O_{28}$ et sa structure est cubique, avec $a = 8{,}25$ Å et comme groupe d'espace $P\bar{4}3m$; il y a quatre lacunes d'oxygène par maille.

Néanmoins, si l'on ramène $Li_6W_2O_9$ à 28 atomes d'oxygène par maille, le nombre total de cations est alors de 24,89. Il est donc nécessaire, pour le porter à 25, d'admettre une très légère non-stoechiométrie en remplaçant 0,007 W par 0,042 Li dans la formule de base, qui devient $Li_{6,042}W_{1,993}O_9$, soit pour la maille $Li_{18,8}W_{6,2}O_{28}$, ou encore $(Li, W)_{25}O_{28}$, car nécessairement il y a au moins un site cationique mixte. Il va de soi qu'une telle non-stoechiométrie est très difficile à manifester directement.

Enfin, un autre rapprochement possible, du point de vue structural, est celui que l'on peut faire avec $Li_6Mo_2O_7$ qui se formule $Li_{24}Mo_8O_{28}$ par maille, avec également quatre lacunes d'oxygène ([1]).

Cet oxyde se présente comme une poudre blanche, assez peu soluble dans l'eau (avec hydrolyse). Il est surprenant de constater que cette solubilité est notablement inférieure à celle de Li_2WO_4.

Il se décompose thermiquement dès 550°C par une transformation peritectoïde (endothermique)



$$Li_6W_2O_9 = Li_4WO_5\ \beta + Li_2WO_4.$$

Enfin, il forme avec W un binaire simple. On peut d'ailleurs également l'obtenir par réduction ménagée de Li_2WO_4, mais il se trouve alors mélangé à du tungstène difficile à éliminer.

Ce nouveau tungstate basique de lithium vient donc s'ajouter à ceux mis récemment en évidence par H. Kessler et A. Hatterer [4] et formulés $K_6M_2O_9$ (M = Mo ou W). Cependant, il n'a pas été possible ici de préparer un homologue au molybdène.

(*) Séance du 24 avril 1972.

(1) J. M. Reau, *Thèse*, Bordeaux, 1970.
(2) J. M. Reau et C. Fouassier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 398.
(3) S. V. Borisov, R. F. Klevtsova et N. V. Belov, *Soviet Physics Crystallography*, 13, 1969, p. 852.
(4) H. Kessler et A. Hatterer, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 623.

Laboratoire de Chimie du Solide,
associé au C. N. R. S. n° 158,
Service de Chimie minérale A,
Université de Nancy I,
Case officielle 72,
54-*Nancy* 01,
Meurthe-et-Moselle.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude structurale d'une nouvelle famille d'halogénoborates.* Note (*) de MM. **Douglas J. Lloyd**, **Alain Levasseur** et **Claude Fouassier**, présentée par M. Henri Moureu.

La structure de nouveaux halogénoborates de formule $M_2B_5O_9X$ (M = Ca, Sr, Ba, Eu, Pb; X = Cl, Br) a été déterminée sur un monocristal de $Ca_2B_5O_9Br$. Elle est caractérisée par l'existence de files de tétraèdres BO_4 qui, liées par des triangles BO_3, forment des tunnels au sein desquels s'insèrent les anions halogénés qu'entourent tétraédriquement les cations divalents.

Dans le cadre d'une étude systématique des composés apparentés aux boracites, nous avons récemment préparé une famille d'halogénoborates de formule $M_2B_5O_9X$ (M = Ca, Sr, Ba, Eu, Pb; X = Cl, Br), dont la structure n'était pas connue ([1]). Ayant obtenu des monocristaux de la plupart de ces phases par refroidissement lent à partir de 1000°C en présence d'un excès d'halogénure, nous avons porté notre choix en vue d'une étude par diffraction X sur $Ca_2B_5O_9Br$, le calcium étant parmi les éléments divalents concernés celui qui possède le plus faible facteur de diffusion et le brome étant plus susceptible de s'en différencier que le chlore.

L'examen des diagrammes de Bragg et de Weissenberg montre que $Ca_2B_5O_9Br$ cristallise dans le système orthorhombique, les règles d'existence : $h0l : h+l = 2n$ et $0kl : k+l = 2n$ caractérisant les groupes d'espaces P *nnm* et P *nn* 2.

L'indexation des diffractogrammes établis à une vitesse de 1/8°/mn a permis une détermination précise des paramètres :

$$a = 11,397 \pm 0,002\ \text{Å}, \qquad b = 11,255 \pm 0,002\ \text{Å}, \qquad c = 6,293 \pm 0,001\ \text{Å}.$$

Les intensités des taches de diffraction ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique « ENRAF NONIUS CAD 3 », un monochromateur à lame de graphite permettant d'isoler la radiation K_{α_1} émise par l'anticathode de molybdène. Les mesures ont porté sur 1251 réflexions indépendantes. Les calculs ont été effectués à l'aide d'un ordinateur « IBM » 360/44. Nous avons utilisé les programmes de correction d'intensités par le facteur de Lorentz-polarisation, de calcul des fonctions de Patterson et de Fourier, d'affinement par la méthode des blocs diagonaux mis au point au laboratoire par M. Saux.

Des calculs de facteurs de structure effectués pour diverses hypothèses basées sur l'examen des pics les plus intenses de la fonction de Patterson tridimensionnelle ont permis de retenir le groupe spatial P *nn* 2 et de déterminer les positions approchées des atomes de calcium et de brome.

Une synthèse de Fourier tridimensionnelle calculée en donnant leur signe aux facteurs de structure de ces atomes laisse apparaître la position des 9 atomes d'oxygène et des 5 atomes de bore. Ces positions atomiques ont été affinées en ne prenant en considération que les 798 réflexions satisfaisant au critère $I > 2\sigma(I)$. Après quelques cycles d'affinement le coefficient de reliabilité se stabilise à $R = 0{,}065$. Au stade final l'utilisation du

TABLEAU

Coordonnées réduites et coefficients d'agitation thermique isotropes avec leurs déviations standards

Positions		x	y	z	B (Å²)
4 c	Ca_1	0,0334 (1)	0,2551 (2)	0,0399 (5)	(*)
4 c	Ca_2	0,2527 (2)	0,4615 (1)	0,7061 (5)	(*)
2 a	Br_1	0	0	0,1215 (4)	(*)
2 b	Br_2	0,5	0	0,3570 (4)	(*)
4 c	B_1	0,4725 (7)	0,2473 (13)	0,9986 (26)	0,57 (23)
4 c	B_2	0,1937 (10)	0,2207 (10)	0,5446 (24)	0,65 (27)
4 c	B_3	0,2747 (9)	0,1785 (11)	0,9004 (25)	0,84 (28)
4 c	B_4	0,3072 (9)	0,2908 (10)	0,2291 (25)	0,55 (25)
4 c	B_5	0,2359 (8)	0,0137 (9)	0,6656 (21)	0,38 (26)
4 c	O_1	0,2490 (5)	0,1911 (5)	0,1236 (13)	0,47 (14)
4 c	O_2	0,4358 (6)	0,2813 (6)	0,2006 (14)	0,99 (18)
4 c	O_3	0,0871 (5)	0,2566 (6)	0,4317 (12)	0,73 (17)
4 c	O_4	0,2896 (5)	0,2947 (6)	0,4551 (13)	0,59 (16)
4 c	O_5	0,2148 (5)	0,0927 (5)	0,5064 (14)	0,59 (16)
4 c	O_6	0,1865 (5)	0,2451 (6)	0,7719 (13)	0,55 (16)
4 c	O_7	0,3937 (5)	0,2171 (5)	0,8457 (14)	0,54 (14)
4 c	O_8	0,2647 (5)	0,0501 (5)	0,8651 (15)	0,92 (18)
4 c	O_9	0,2654 (5)	0,3965 (5)	0,1066 (13)	0,98 (18)

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
(*) Ca_1	185 (12)	144 (12)	357 (80)	57 (11)	69 (21)	—10 (28)
Ca_2	132 (10)	131 (10)	243 (73)	—17 (13)	40 (27)	—47 (23)
Br_1	126 (10)	146 (11)	1752 (68)	3 (8)	0	0
Br_2	164 (10)	168 (11)	1374 (62)	—27 (8)	0	0

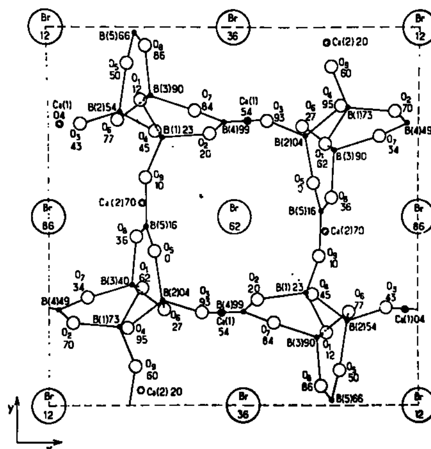
Coefficients d'agitation thermique anisotropes (multipliés par 10^5), qui, dans ce cas, sont de la forme

$$\exp - (\beta_{11} h^2 + \beta_{22} k^2 + \beta_{33} l^2 + 2 \beta_{12} hk + 2 \beta_{23} kl + 2 \beta_{13} hl).$$

programme à matrice complète de W. R. Busing, K. U. Martin et H. A. Lévy [2] nous a permis de déterminer les facteurs d'agitation thermique anisotropes des atomes de calcium et de brome. Après trois cycles de calcul le coefficient de reliabilité prend la valeur $R = 0{,}034$.

Les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique avec leurs déviations standards sont rassemblés dans le tableau.

Description de la structure. — Le bore possède simultanément les coordinences 4 et 3. Les atomes B (1), B (2), B (3) sont au centre de tétraèdres oxygénés qui, réunis par des sommets communs, forment des chaînes parallèles à l'axe z tandis que les atomes B (4) et B (5) qui lient ces chaînes entre elles suivant les directions x et y, comportent une coordinence triangulaire. La projection sur le plan $x \mathrm{O} y$ du réseau de formule $(B_5O_9)_n^{3n-}$ laisse apparaître des tunnels au sein desquels s'insèrent les atomes de brome (*fig.*). Ces derniers sont entourés par 4 atomes de calcium qui forment



Projection de la maille sur le plan $x \mathrm{O} y$.
Les coordonnées réduites des atomes sont multipliées par 100.

des tétraèdres aplatis. Réunis par des sommets communs, les tétraèdres $(BrCa_4)^{7+}$ constituent des couches bidimensionnelles parallèles au plan $x \mathrm{O} y$. Les atomes de calcium se répartissent dans deux types de sites analogues que l'on peut décrire comme des bipyramides distordues à base hexagonale dont deux halogènes occupent les sommets et six oxygènes constituent la base. On peut noter que cet environnement est analogue à celui formé autour des cations A par 6 anions X et 2 anions Y dans les pyrochlores $A_2B_2X_6Y$.

$Ca_2B_5O_9Br$ présente une grande analogie structurale avec la variété de haute pression du borate CaB_2O_4 dont la structure a été déterminée par M. Marezio, J. P. Remeika et P. D. Dernier ([3]). Les atomes de bore et d'oxygène forment un réseau très voisin de celui observé dans $Ca_2B_5O_9Br$ mais les tunnels sont occupés par une succession de groupements triangulaires BO_3 et d'ions calcium. Le passage de la structure de CaB_2O_4 à celle de $Ca_2B_5O_9Br$ s'effectue donc par substitution d'un ion Br^- à un motif $(CaBO_3)^-$ au sein des tunnels, le réseau bore-oxygène n'étant modifié qu'au voisinage de l'atome de bore auquel était lié le triangle BO_3 enlevé ([4]).

L'ensemble des résultats obtenus fera l'objet d'une publication au *Journal of Solid State Chemistry.*

(*) Séance du 3 mai 1972.

(1) C. Fouassier, A. Levasseur et P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.*, 3, 1971, p. 206.

(2) W. R. Busing, K. O. Martin et H. A. Lévy, 1962-ORNL Report TM 305 Oak Ridge National Laboratories, Oak Ridge, Tennessee, U. S. A.

(3) M. Marezio, J. P. Remeika et P. D. Dernier, *Acta Cryst.*, B, 25, 1969, p. 925.

(4) La Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine et le Centre international des Stages nous ont apporté leur aide matérielle.

Service de Chimie minérale structurale
de l'Université de Bordeaux I,
associé au C. N. R. S.,
351, *cours de la Libération,*
33-*Talence,*
Gironde.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude comparative de la stabilité thermique des tétraborures de terres rares.* Note (*) de MM. Jean Étourneau, Jean-Pierre Mercurio, Roger Naslain et Paul Hagenmuller, présentée par M. Henri Moureu.

Les auteurs comparent la stabilité thermique des tétraborures de terres rares, tous de type UB_4. Deux phénomènes expliquent l'évolution observée : la volatilité du métal qui favorise la dissociation en hexaborure, le raccourcissement des liaisons B—B qui tend à l'entraver.

La synthèse du premier tétraborure de terres rares remonte à 1951 ([1]). Un composé homologue a été signalé depuis pour chaque élément à l'exception de l'europium; tous sont isotypes de UB_4, dont la structure de symétrie quadratique avait été établie antérieurement par F. Bertaut et P. Blum ([2]).

Malgré le nombre élevé de publications consacrées à leur préparation, des incertitudes notables subsistaient quant à la statiblité thermique de beaucoup d'entre eux. Nous nous sommes efforcés, sur la base de données expérimentales précises, de dégager une systématique susceptible d'expliquer leur comportement thermique [([3]), ([4])].

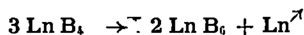
Les tétraborures LnB_4 ont été préparés par réduction borothermique des oxydes Ln_2O_3 ou LnO_2. La réaction a été effectuée sous vide de 10^{-6} Torr dans un large domaine de température (1500-2 200°C) à l'aide d'un dispositif décrit antérieurement ([5]). La méthode a été appliquée à toutes les terres rares sauf le thulium et le lutécium.

Seuls YB_4, GdB_4, TbB_4, DyB_4, HoB_4 et ErB_4 ont pu être préparés avec un haut degré de pureté. Par contre LaB_4, CeB_4, PrB_4, NdB_4 et SmB_4 sont accompagnés de petites quantités d'hexaborure et de métal dont l'importance varie avec la température et la durée de la réaction. La méthode s'est révélée inefficace dans le cas de l'europium et de l'ytterbium dont le tétraborure avait cependant été signalé par B. Post ([6]).

L'étude de la stabilité thermique, effectuée sous vide de 10^{-6} Torr entre 1500 et 2 500°C, permet de distinguer deux classes de composés :

— les phases YB_4, GdB_4, TbB_4, DyB_4, HoB_4 et ErB_4 qui se subliment sans décomposition;

— les phases LaB_4, CeB_4, PrB_4, NdB_4 et SmB_4 qui se dissocient pour former des hexaborures avec volatilisation du métal :



$$3\,LnB_4 \rightarrow 2\,LnB_6 + Ln\nearrow$$

La tension de dissociation p_{Ln} l'équilibre est donnée par la relation : $\Delta G_0^T = - RT \ln p_{Ln}$.

Les températures de début de dissociation des tétraborures sont les suivantes : LaB_4 : 1850°C; CeB_4 : 2200°C; PrB_4 : 1950°C; NdB_4 : 1850°C; SmB_4 : 1650°C.

La stabilité thermique croît donc de LaB_4 à CeB_4, pour décroître ensuite avec le numéro atomique Z jusqu'à SmB_4.

L'interprétation peut être effectuée à partir de deux paramètres : la tension de vapeur saturante du métal, qui a tendance à favoriser la dissociation et la stabilité des liaisons B—B au sein du réseau covalent de bore.

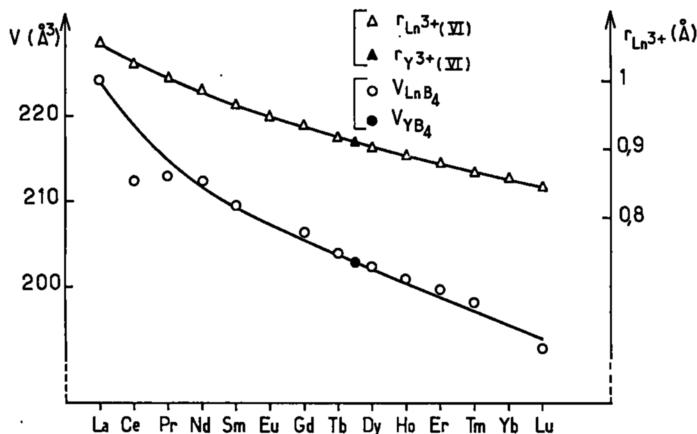


Fig. 1. — Variation du volume de la maille élémentaire des tétraborures et du rayon de l'ion trivalent des terres rares.

Celles-ci sont d'autant plus fortes que le volume de la maille élémentaire, qui contient quatre motifs LnB_4, est plus petit.

Yu. B. Paderno a montré par voie magnétique qu'au sein de GdB_4, DyB_4, HoB_4, ErB_4 et TmB_4, l'ion terre rare inséré était au degré d'oxydation + III [7]. La figure 1 donne l'évolution avec Z du volume de la maille élémentaire et celle du rayon de l'ion trivalent [8]. Elle montre que le degré d'oxydation est également + III pour les autres tétraborures sauf CeB_4. La contraction anormale du volume de la maille de CeB_4, observée par de nombreux auteurs pourrait s'expliquer par la présence au moins partielle d'ions Ce^{4+} [9].

La figure 2 donne les tensions de vapeur saturante des terres rares à 1800 K [10].

L'évolution de la stabilité thermique observée pour LaB_4, CeB_4, PrB_4, NdB_4 et SmB_4 s'explique par la volatilité croissante du métal qui tend à favoriser la dissociation mais aussi par l'évolution du volume de la maille

dont la contraction tend à la contrecarrer. Le premier effet permet de comprendre que SmB_4 est moins stable que LaB_4, le second explique le maximum intermédiaire, en particulier dans le cas de CeB_4.

Pour une volatilité comparable du métal, la dissociation sera d'autant moins aisée que les distances B—B seront plus courtes (LaB_4, CeB_4 et YB_4, PrB_4 et TbB_4, NdB_4 et ErB_4). La stabilité thermique élevée de YB_4,

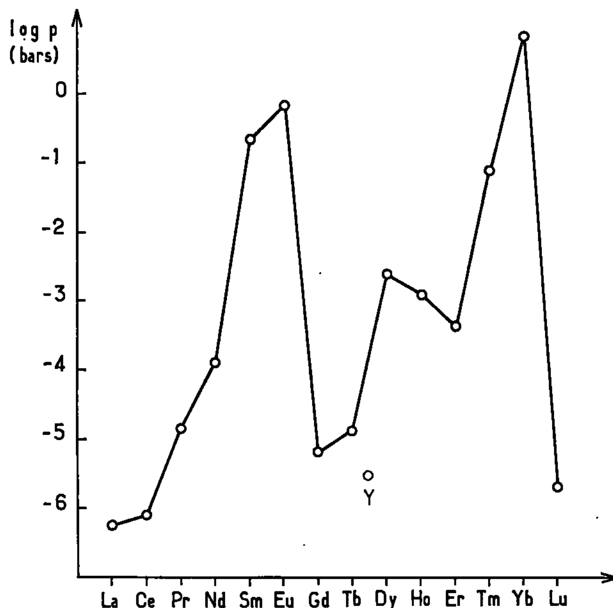


Fig. 2. — Tensions de vapeur saturante des terres rares à 1800 K.

GdB_4, TbB_4, DyB_4, HoB_4 et ErB_4 résulte de la conjugaison des deux effets : volatilité relativement faible du métal, faible volume de la maille élémentaire.

La difficulté d'obtention de EuB_4 et de YbB_4 résulte de la tension de vapeur élevée de l'europium et de l'ytterbium. Le procédé de préparation le plus favorable semble évidemment la synthèse directe en enceinte étanche avec un excès de métal, méthode utilisée avec succès pour SmB_4 ([11]). Il importe toutefois que la tension de dissociation soit inférieure à la tension de vapeur saturante du métal à la température considérée, mais aussi que l'europium et l'ytterbium soient à l'état trivalent : le degré d'oxydation + II entraînerait comme dans le cas des hexaborures une dilatation de la maille, donc sa déstabilisation ([12]).

(*) Séance du 3 mai 1972.

(1) L. Brewer, D. L. Sawyer, D. H. Templeton et C. H. Dauben, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 34, 1951, p. 173.

(2) P. Blum et F. Bertaut, *Acta Cryst.*, 7, 1954, p. 81.

(3) P. K. Smith, *Ph. D. Thesis*, University of Kansas, 1964.

(4) R. W. Johnson et A. H. Daane, *J. Phys. Chem.*, 65, 1961, p. 909.

(5) J. Étourneau, *Thèse de Doctorat ès sciences physiques*, Université de Bordeaux I, nº 285, 1970.

(6) B. Post, D. Moskowitz et F. Glaser, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 1800.

(7) Yu. B. Paderno et S. Pokrzywnicki, *Phys. Stat. Sol.*, 24, 1967, p. K 11.

(8) R. D. Shannon et C. T. Prewitt, *Acta Cryst.*, 25, 1969, p. 925.

(9) K. A. Gschneider Jr, *Rare Earth Alloys*, D. Van Nostrand Co, Inc., Princeton, 1961.

(10) R. Hultgren, R. L. Orr, P. D. Anderson et K. K. Kelley, *Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys*, John Wiley and Sons, Inc.

(11) G. D. Sturgeon et H. A. Eick, *J. Phys. Chem.*, 69, 1965, p. 3705.

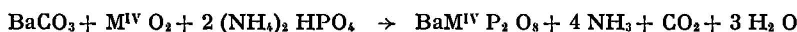
(12) J. Étourneau, J. P. Mercurio, R. Naslain et P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.*, 2, 1970, p. 332.

Service de Chimie minérale structurale
de l'Université de Bordeaux I,
associé au C. N. R. S.,
351, *cours de la Libération,*
33-*Talence, Gironde.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et données cristallographiques sur quelques monophosphates de type yavapaiite.* Note (*) de MM. **René Masse** et **André Durif**, transmise par M. Louis Néel.

Les monophosphates de formule générale $BaM^{IV}P_2O_8$ pour M^{IV} = Ge, Ti, Sn et Zr sont tous isotypes des aluns monocliniques de type yavapaiite. On décrit leur préparation et leurs principales caractéristiques cristallographiques.

Tous les monophosphates de formule générale $BaM^{IV}P_2O_8$ ont été préparés à partir de mélanges en proportions stœchiométriques de carbonate de baryum, phosphate biammonique et d'oxyde du métal tétravalent. Ce mélange finement broyé est dans une première étape calciné progressivement jusqu'à 300°C durant 24 h, puis à nouveau finement broyé et porté à 1100°C durant plusieurs jours. Le schéma réactionnel peut s'écrire



$$BaCO_3 + M^{IV}O_2 + 2\,(NH_4)_2HPO_4 \rightarrow \underline{BaM^{IV}P_2O_8} + 4\,NH_3 + CO_2 + 3\,H_2O$$

Étude cristallographique. — Les diagrammes de poudre montrent que ces quatre composés sont isotypes. De plus, ces diagrammes présentent une grande parenté avec ceux des aluns anhydres monocliniques de type yavapaiite ($KFe(SO_4)_2$) [(1), (2)]. La détermination des mailles de ces quatre composés et l'analogie des formules chimiques confirme bien l'isotypie des composés $BaM^{IV}(PO_4)_2$ avec la yavapaiite pour M^{IV} = Ge, Ti, Sn et Zr.

TABLEAU I

Paramètres de maille des composés isotypes

Formule	A (Å)	B	C	β	V_{mol} (Å³)	d_{RX}
$BaGeP_2O_8$	7,952	5,066	7,700	94°94′	154,5	4,29
$BaTiP_2O_8$	8,250	5,176	7,713	94 18	164,2	3,79
$BaZrP_2O_8$	8,531	5,293	7,875	93 08	177,5	3,91
$BaSnP_2O_8$	8,200	5,230	7,870	94 50	168,2	4,40
σ	0,003	0,001	0,003	0,10	1,0	0,01

Le tableau I rassemble les mailles, volumes moléculaires et densités calculées de ces quatre composés. Les mailles données dans ce tableau ont été affinées par une méthode de moindres carrés à partir de diffractogrammes effectués à vitesse lente en utilisant la longueur d'onde du cuivre $K_{\alpha_1\alpha_2}$. Dans ce tableau σ représente l'écart-type sur les valeurs affinées. Le groupe spatial de ces composés est $C\,2/m$. La maille élémentaire contient deux unités formulaires [(2), (3)].

TABLEAU II

Dépouillement d'un diagramme de rayons X de $BaGeP_2O_8$

h k l	d_{obs}	d_{calc}	I_{obs}	h k l	d_{obs}	d_{calc}	I_{obs}
0 0 1.....	7,67	7,66	7,5	2 2 0.....	2,134	2,135	7
1 1 0.....	4,27	4,26	87	0 2 2.....	2,114	2,114	27,5
2 0 0.....	3,961	3,961	87	2 2 $\bar{1}$.....	2,081	2,081	17,5
0 0 2.....	3,835	3,832	67	3 1 $\bar{2}$.....	2,070 }	2,069	25
1 1 $\bar{1}$.....	–	3,805	0	2 0 3.....	2,068 }		
1 1 1.....	3,658	3,657	70	2 2 1.....	–	2,032	0
2 0 $\bar{1}$.....	–	3,650	0	4 0 0.....	1,981	1,981	44
2 0 1.....	3,402	3,400	26	4 0 $\bar{1}$.....	–	1,959	0
1 1 $\bar{2}$.....	2,921	2,922	100	3 1 2.....	1,934	1,934	9
2 0 $\bar{2}$.....	2,882	2,882	13	0 0 4.....	1,918	1,917	9
1 1 2.....	2,789	2,789	75	2 2 $\bar{2}$.....	1,903	1,903	24
2 0 2.....	2,644	2,645	21	4 0 1.....	–	1,879	0
0 0 3.....	2,557	2,554	28	2 2 2.....	1,829	1,829	20
0 2 0.....	2,533	2,533	26	4 0 $\bar{2}$.....	1,825	1,825	18
0 2 1.....	2,405	2,404	3	0 3 2.....	–	1,799	0
3 1 0.....	2,342	2,343	68	3 1 $\bar{3}$.....	1,797	1,797	7
3 1 $\bar{1}$.....	2,289	2,289	3	2 0 $\bar{4}$.....	1,787	1,788	20
1 1 $\bar{3}$.....	2,239 }	2,237	8	1 1 $\bar{4}$.....	1,780	1,781	13
2 0 $\bar{3}$.....	2,238 }			1 1 4.....	1,720	1,720	13
3 1 1.....	2,193	2,193	8	4 0 2.....	1,701	1,701	34
1 1 3.....	–	2,150	0				

TABLEAU III

Dépouillement d'un diagramme de rayons X de $BaTiP_2O_8$

h k l	d_{obs}	d_{calc}	I_{obs}	h k l	d_{obs}	d_{calc}	I_{obs}
0 0 1.....	7,66	7,69	24	2 2 0.....	–	2,191	0
1 1 0.....	4,38	4,38	45	1 1 3.....	2,176	2,176	6
2 0 0.....	4,11	4,11	34	0 0 2.....	2,147	2,147	15
1 1 $\bar{1}$.....	–	3,872	0	2 2 $\bar{1}$.....	2,129	2,129	20
0 0 2.....	3,844	3,846	98	3 1 $\bar{2}$.....	–	2,113	0
1 1 1.....	3,743 }	{ 3,745 }	100	2 0 3.....	2,108	2,108	22,5
2 0 $\bar{1}$.....	}	{ 3,743 }		2 2 1.....	2,086	2,086	2,5
2 0 1.....	3,524	3,523	5	4 0 0.....	2,057	2,057	5
1 1 $\bar{2}$.....	2,949	2,948	92	4 0 $\bar{1}$.....	–	2,025	0
2 0 $\bar{2}$.....	2,914	2,918	8,5	3 1 2.....	1,995	1,993	11
1 1 2.....	2,834	2,836	58	4 0 1.....	–	1,952	0
2 0 2.....	2,712	2,713	11,5	2 2 $\bar{2}$.....	1,936	1,936	19
0 2 0.....	2,587	2,588	22,5	0 0 4.....	1,923	1,923	28
0 0 3.....	2,563	2,564	90	2 2 2.....	1,873 }	{ 1,873 }	11,5
0 2 1.....	2,453	2,453	5	4 0 $\bar{2}$.....	}	{ 1,872 }	
3 1 0.....	2,423	2,424	46	0 2 3.....	1,821 }	{ 1,821 }	9
3 1 $\bar{1}$.....	2,355	2,356	5	3 1 $\bar{3}$.....	}	{ 1,821 }	
3 1 1.....	2,269	2,270	10				
1 1 $\bar{3}$.....	2,251 }	{ 2,251 }	6				
2 0 $\bar{3}$.....	}	{ 2,251 }					

Tableau IV

Dépouillement d'un diagramme de rayons X de $BaZrP_2O_8$

h k l	d_{obs}	d_{calc}	I_{obs}
0 0 1.....	7,81	7,86	3
1 1 0.....	4,48	4,49	82
2 0 0.....	4,25	4,26	59
1 1 $\bar{1}$.....	–	3,952	0
0 0 2.....	3,922	3,930	65
1 1 1.....	3,850	3,856	38
2 0 1.....	–	3,852	0
2 0 1.....	3,657	3,660	8
1 1 $\bar{2}$.....	3,002	3,002	100
2 0 $\bar{2}$.....	2,969	2,970	16
1 1 2.....	2,918	2,919	72
2 0 2.....	2,815	2,815	16
0 2 0.....	2,647	2,646	32
0 0 3.....	2,623	2,621	15
0 2 1..... }	2,504	{ 2,508 }	46
3 1 0..... }		{ 2,502 }	
3 1 $\bar{1}$.....	2,418	2,418	2
3 1 1.....	2,352	2,352	2,5
1 1 $\bar{3}$.....	–	2,292	0
2 0 $\bar{3}$.....	–	2,287	0
2 2 0.....	2,247	2,248	5
1 1 3.....	–	2,237	0
0 2 2.....	2,194	2,195	27
2 0 3..... }	2,179	{ 2,181 }	11
2 2 $\bar{1}$..... }		{ 2,178 }	
3 1 2.....	2,158	2,158	14
2 2 1.....	–	2,145	0
4 0 0.....	2,129	2,130	8
4 0 $\bar{1}$.....	–	2,084	0
3 1 2.....	2,067	2,067	10
4 0 1.....	–	2,028	0
2 2 $\bar{2}$.....	1,977	1,976	29
0 0 4.....	1,966	1,966	18
2 2 2.....	1,928	1,928	14
4 0 $\bar{2}$.....	–	1,916	0
0 2 3.....	–	1,862	0
3 1 $\bar{3}$.....	–	1,854	0
4 0 2.....	1,832	1,832	12
2 0 $\bar{4}$..... }	1,823	{ 1,823 }	24
1 1 $\bar{4}$..... }		{ 1,820 }	
1 1 4.....	1,783	1,783	14

Tableau V

Dépouillement d'un diagramme de rayons X de $BaSnP_2O_8$

h k l	d_{obs}	d_{calc}	I_{obs}
0 0 1.....	7,83	7,84	11
1 1 0.....	4,41	4,40	98
2 0 0.....	4,09	4,09	73
0 0 2.....	3,923	3,923	45
1 1 $\bar{1}$.....	–	3,913	0
1 1 1.....	3,774	3,774	19
2 0 $\bar{1}$.....	3,748	3,747	10
2 0 1.....	3,513	3,514	6
1 1 $\bar{2}$.....	2,995	2,993	100
2 0 $\bar{2}$.....	2,949	2,948	14
1 1 2.....	2,871	2,870	65
2 0 2.....	2,726	2,725	13
0 0 3..... }	2,614	{ 2,615 }	34
0 2 0..... }		{ 2,615 }	
0 2 1.....	–	2,481	0
3 1 0.....	2,416	2,417	45
3 1 $\bar{1}$.....	–	2,356	0
1 1 $\bar{3}$.....	–	2,292	0
2 0 $\bar{3}$.....	–	2,286	0
3 1 1.....	–	2,266	0
1 1 3.....	–	2,208	0
2 2 0.....	2,202	2,203	5,5
0 2 2.....	2,176	2,176	25
2 2 $\bar{1}$.....	2,144	2,144	4,5
2 0 3..... }	2,125	{ 2,128 }	20
3 1 $\bar{2}$..... }		{ 2,125 }	
2 2 1.....	–	2,098	0
4 0 0.....	2,043	2,044	8
4 0 $\bar{1}$.....	–	2,017	0
3 1 2.....	1,995	1,996	9
0 0 4.....	–	1,961	0
2 2 2.....	1,956	1,956	25
4 0 1.....	–	1,941	0
2 2 2.....	1,886	1,887	14,5
4 0 $\bar{2}$.....	1,872	1,874	6

Les tableaux II, III, IV et V donnent les dépouillements des diagrammes de diffraction de ces composés.

(*) Séance du 8 mai 1972.

(1) C. O. Hutton, *Amer. Min.*, 44, 1959, p. 1105.

(2) E. J. Graeber et A. Rosenzweig, *Amer. Min.*, 56, 1971, p. 1917.

(3) P. Couchot et P. Perret, *Cristallochimie des sels des anions tétraédriques divalents*, Journées du 26 et 27 mars 1971, Faculté des Sciences, Dijon.

Laboratoire de Rayons X,
B. P. n° 166,
Centre de Tri,
38042-*Grenoble Cedex,*
Isère.

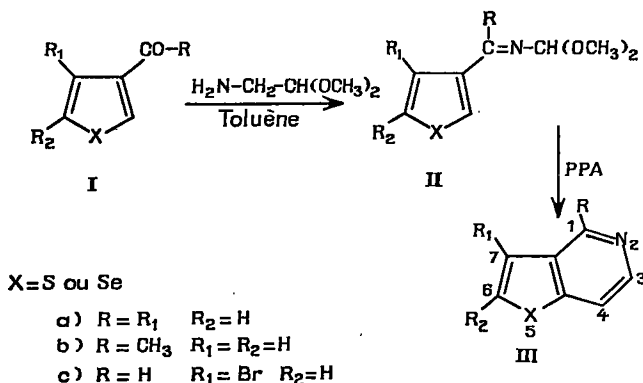
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sélénolo*-[2, 3-*c*] *et sélénolo*-[3, 2-*c*] *pyridines*.

Note (*) de MM. **Francis Outurquin**, **Claude Paulmier**, **Jean Morel** et **Paul Pastour** présentée par M. Georges Champetier.

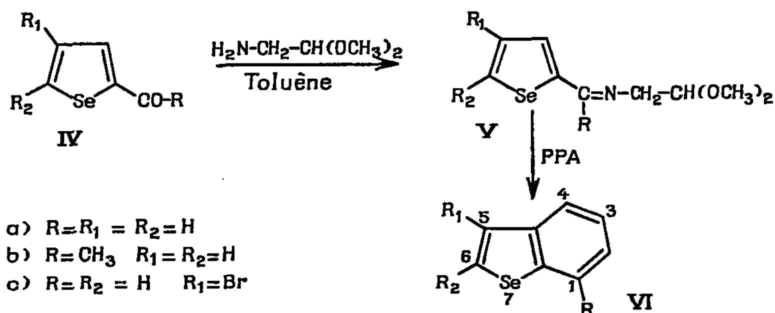
Par la méthode de Pomeranz-Fritsch, nous préparons des sélénolopyridines diversement substituées. Nous accèdons simplement à ces hétérocycles à noyaux condensés dont un seul est connu à ce jour.

Dans le cadre de l'étude des aldéhydes, polyaldéhydes et cétones hétérocycliques conduisant à la préparation d'hétérocycles à noyaux condensés [(1), (2), (3)], nous décrivons, ici, la synthèse de sélénolo-pyridines à partir de formyl-2, formyl-3 sélénophènes et acétylsélénophènes correspondants. Les furo- et thiénopyridines sont très étudiées depuis une vingtaine d'années. Il n'en est pas de même de leurs homologues sélénophéniques à propos desquelles, on peut seulement signaler la synthèse récente de la triméthyl-1, 3, 6 sélénolo-[3, 2-*c*] pyridine (4). Celle-ci est obtenue par action de l'ammoniaque sur le perchlorate de trimethyl-1, 3, 6 sélénolo-[3, 2-*c*] pyrilium.

La méthode utilisée à déjà permis l'accès à deux thiéno-[2, 3-*c*] pyridines à partir d'acétyl-2 et de formyl-2 thiophènes (5). Nous vérifions que les acétyl-3 et formyl-3 thiophènes conduisent aux thiéno-[3, 2-*c*] pyridines déjà préparées [(6), (7)]. De même, par condensation du diméthyl-acétal de l'aminoacétaldéhyde sur les acétyl-3 et formyl-3 sélénophènes, puis cyclisation par l'acide polyphosphorique (PPA) de l'imino-acétal obtenu, nous isolons diverses sélénolo-[3, 2-*c*] pyridines :



Le même processus s'applique aux acétyl-2 et formyl-2 sélénophènes diversement substitués en 4 et en 5.



Les dérivés carbonylés (I) et (IV) ont été préparés comme il a été décrit par ailleurs [(8), (9)].

Les iminoacétals (II) et (V) s'obtiennent avec un très bon rendement et sont caractérisés par leurs spectres infrarouge et de RMN. Seuls, (II *b* S), (II *c* Se), (V *b* Se) et (V *c* Se) n'ont pu être isolés analytiquement purs.

TABLEAU I

Sélénolopyridines

Composé	F ou É (°C)	Formule	Analyses Calc % C	H	N	Tr % C	H	N
(III *a*).......	F 78 ; $É_{0,5}$ 60	C_7H_5NSe	46,18	2,77	7,69	46,0	3,1	7,3
(III *b*).......	F 86 ; $É_{0,7}$ 65-70	C_8H_7NSe	48,90	3,60	7,14	49,1	3,9	6,8
(III *c*).......	F 86	C_7H_4BrNSe	32,21	1,54	5,36	32,7	1,8	5,6
(VI *a*).......	F 82	C_7H_5NSe	46,18	2,77	7,69	45,6	2,8	7,6
(VI *b*).......	$É_{0,3}$ 80	C_8H_7NSe	48,99	3,60	7,14	49,2	3,4	7,6
(VI *c*).......	F 110	C_7H_4BrNSe	32,21	1,54	5,36	32,1	1,6	5,6

TABLEAU II

Spectres RMN des sélénolopyridines (III) ($CDCl_3$)

Composé	δ (parties par million) H_1	H_3	H_4	H_6	H_7	H (CH_3)	J (Hz)
(III *a*).....	9,07	8,36	7,84	8,02	7,62	–	$J_{3-4}=J_{6-7}=5,5$; $J_{1-4}\simeq J_{4-7}\simeq 0,5$
(III *b*).....	–	8,35	7,68	8,00	7,68	2,87	$J_{3-4}=J_{6-7}=5,5$; $J_{4-7}\simeq 0,5$
(III *c*).....	9,18	8,56	7,89	8,05	–		$J_{3-4}=5,5$

TABLEAU III

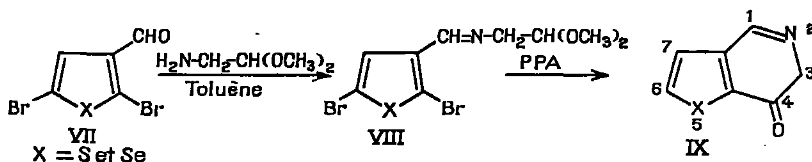
Spectres RMN des sélénolopyridines (VI) ($CDCl_3$)

Composé	δ (parties par million) H_1	H_3	H_4	H_5	H_6	H (CH_3)	J (Hz)
(VI *a*).......	9,11	8,46	7,55	7,65	8,23		$J_{3-4} = 5,5$; $J_{5-6} = 6$; $J_{1-3} = 0,5$
(VI *b*).......	–	8,40	7,33	7,37	8,02	2,69	$J_{3-4} = 5,5$; $J_{5-6} = 6$
(VI *c*).......	9,17	8,69	7,73	–	8,26		$J_{3-4} = 5,5$

La cyclisation par l'acide polyphosphorique est conduite à 130°C et le rendement varie entre 10 et 40 %.

Nous avons pu préparer par la même méthode les homologues thiophéniques de ces composés; ils avaient déjà été synthétisés par d'autres voies et étudiés par spectroscopie RMN ([6]). C'est pourquoi nous ne les décrivons pas.

Nous espérions accéder aux thiéno- et sélénolo-[3, 4-*c*] pyridines en partant des dibromo-2.5 formyl-3 thiophène et sélénophène. Nous isolons l'imino-acétal mais la cyclisation ne s'effectue pas comme prévu :



(VIII) X = S. Analyse $C_9H_{11}Br_2NO_2S$, calculé %, C 30,27; H 3,10; N 3,92; trouvé %, C 30,2; H 3,0; N 4,0.

Le spectre de RMN ($CDCl_3$) nous permet de constater que le proton « imine » donne un signal à $8,18.10^{-6}$ et en outre que $\delta_{H_4} = 7,44.10^{-6}$.

(IX) X = S (F 150°C). Analyse : C_7H_5NOS, calculé %, C 55,60; H 3,33; N 9,26; trouvé %, C 55,2; H 3,1; N 9,8.

Le spectre de RMN ($CDCl_3$) présente les signaux : $4,53.10^{-6}$ (2 H en 3), $7,55.10^{-6}$ (H en 7), $8,81.10^{-6}$ (H en 6), $9,11.10^{-6}$ (H en 1) avec la constante de couplage $J_{H_6-H_7} = 5,2$ Hz.

(VIII) X = Se. Analyse : $C_9H_{11}Br_2NO_2$, calculé %, C 26,76; H 2,74; N 3,47; trouvé %, C 27,1; H 2,9; N 3,3.

Spectre de RMN : $\delta_{H_{CH=}} = 8,16.10^{-6}$, $\delta_{H_4} = 7,66.10^{-6}$.

Compte tenu de la faible quantité d'imine obtenue, la dihydro-3, 4 oxo-4 sélénolo-[3, 2-*c*] pyridine (IX) n'a pu être isolée pure. Cette réaction de cyclisation impose une étude ultérieure.

(*) Séance du 17 avril 1972.

(1) C. PAULMIER, J. BOURGUIGNON, J. MOREL et P. PASTOUR, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 494.

(2) B. DECROIX, J. MOREL, C. PAULMIER et P. PASTOUR, *Bull. Soc. chim. Fr.*, (sous presse).

(3) D. SEMARD, C. PAULMIER, J. MOREL et P. PASTOUR, *Int. J. Sulfur Chem.*, Part A (sous presse).

(4) V. I. DULENKO, N. N. ALEKSEEV et S. N. BARANOV, *Khim. Geterosikl. Soedin.*, 1971, (7), p. 997.

(5) M. L. DRESSLER et M. M. JOULLIE, *J. Heterocycl. Chem.*, 7 (6), 1970, p. 1257.

(6) S. GRONOWITZ et E. SANDBERG, *Arkiv. Kemi*, 32 (19), 1970, p. 217 et 32 (22), 1970, p. 269.

(7) W. HERZ et L. TSAI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 5122.

(8) C. PAULMIER, J. MOREL et P. PASTOUR, *Bull. Soc. chim Fr.*, n° 7, 1969, p. 2511.

(9) J. MOREL, C. PAULMIER, GARREAU et G. J. MARTIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 12, 1971, p. 4497.

Laboratoire de Chimie organique,
Institut Scientifique de Haute-Normandie,
76-Mont-Saint-Aignan,
Seine-Maritime.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Formation d'hétérocycles séléniés par action d'hydrogène sélénié sur un mélange amine-formaldéhyde.* Note (*) de

MM. Claude Draguet, Henri Della Fiorentina et Marcel Renson, présentée par M. Georges Champetier.

Par action de l'hydrogène sélénié sur un mélange amine-formaldéhyde, nous isolons généralement des dérivés N-substitués d'un cycle à huit chaînons, le perhydrodisélénadiazocine-1.5.3.7 (I). Celui-ci est relativement instable et se transforme en un cycle à six chaînons, le perhydrodisélénazine-1.3.5 (II), et méthylène-imine.

Dans le cas particulier de la benzylamine, la seule substance isolée est un autre cycle à six chaînons, la dibenzyl-3.5 sélénadiazine-1.3.5 (III). Aucune trace de sélénazétidine n'a pu être mise en évidence dans ces réactions.

Dans des Notes précédentes, nous avons montré que l'action de H_2Se et de composés carbonylés sur les γ-aminoalcools [1] et les éthylène-imines [[2], [5]] conduit respectivement aux perhydrosélénazines [1], cycles à six chaînons, et aux sélénazolidines [[2], [5]], cycles à cinq chaînons.

Dans le but de tester la possibilité de formation du cycle sélénazétidine (quatre chaînons), nous nous sommes proposé d'étudier l'action de H_2Se sur les hydroxyméthylamines ou les méthylène-imines potentielles. L'action parallèle de H_2S [[6], [11]] ne conduit jamais aux thiazétidines, comme certains auteurs l'avaient cru tout d'abord, mais un mélange de composé de poids moléculaire double qui est, en réalité, un cycle à huit chaînons, et d'un cycle à six chaînons du type (II).

La réaction en série séléniée s'avère parallèle à celle de la série sulfurée, à cette différence près que, hormis le cas très spécial où R = benzyle, le seul produit isolé, avec d'excellents rendements d'ailleurs, est le cycle à huit chaînons, le cycle perhydrodisélénadiocine (I).

Les substances (I) sont obtenues selon la méthode générale suivante :

Une solution contenant 0,02 mole d'amine dans 50 ml d'éthanol et 20 ml de formol à 40 % dans l'eau est refroidie au bain de glace. On y envoie l'hydrogène sélénié formé par l'hydrolyse de 3,2 g de séléniure d'aluminium, sous atmosphère d'argon. Le précipité blanc apparu est filtré et recristallisé rapidement dans un mélange hexane-benzène.

Diméthyl-3.7 perhydrodisélénadiocine (I, R = CH_3), F 160°, cristaux incolores; Rdt 76 %; $C_6H_{14}N_2Se_2$, M 272 (trouvé 265), calculé %, C 26,5; H 5,2; trouvé %, C 26,9; H 5,4.

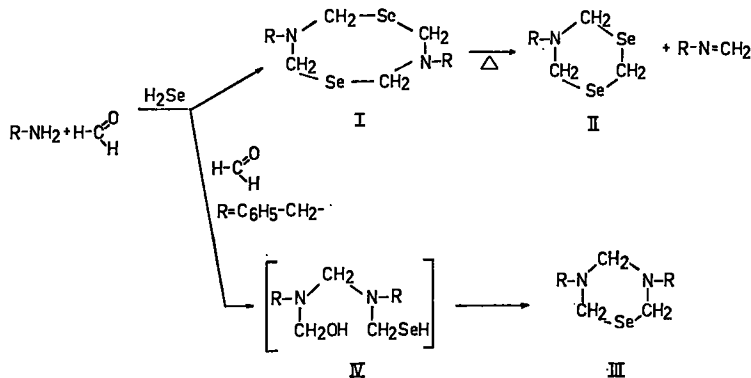
Diéthyl-3.7 perhydrodisélénadiocine (I, R = C_2H_5), F 85°, cristaux incolores; $C_8H_{18}N_2Se_2$, calculé %, C 20,9; H 4,0; trouvé %, C 21,4; H 4,1.

Di-*n*-propyl-3.7 perhydrodisélénadiocine (I, R = *n*-C_3H_7), F 90°, cristaux incolores; $C_{10}H_{22}N_2Se_2$, calculé %, C 36,6; H 6,7; trouvé %, C 36,3; H 7,1.

Di-*n*-butyl-3.7 perhydrodisélénadiocine (I, R = *n*-C_4H_9), F 77°, cristaux incolores; $C_{12}H_{26}N_2Se_2$, M 356 (trouvé 364), calculé %, C 40,5; H 7,3; trouvé %, C 40,7; H 7,2.

Dicyclohexyl-3.7 perhydrodisélénadiocine (I, R = $\overline{(CH_2)_5-CH}$), F 140°, cristaux incolores; Rdt 88 %; $C_{16}H_{30}N_2Se_2$, M 408 (trouvé 397), calculé %, C 47,2; H 7,4; trouvé %, C 47,3; H 7,7.

Diphényl-3.7 perhydrodisélénadiocine (I, R = C_6H_5), F 185°, cristaux légèrement jaunâtres; Rdt 93 % $C_{16}H_{18}N_2Se_2$, M 396 (trouvé 389), calculé %, C 48,5; H 4,5; trouvé %, C 48,7; H 4,6.



Di-α-méthylbenzyl-3.7 perhydrodisélénadiocine (I, R = $C_6H_5-CH(CH_3)-$), F 170°, cristaux incolores; $C_{20}H_{26}N_2Se_2$, calculé %, C 53,1; H 5,8; trouvé %, C 53,0; H 5,8.

En série séléniée, nous avons montré par RMN que le cycle (I) (R = CH_3) se transforme par chauffage en N-méthylperhydrodisélénazine-1.3.5, cycle du type (II), et en imine correspondante. Le composé (II) (R = CH_3) a été isolé à l'état pur par chromatographie sur couche mince.

N-méthylperhydrodisélénazine-1.3.5 (II, R : CH_3), F 65°, cristaux incolores; $C_4H_9NSe_2$, M 229 (trouvé 223), calculé %, C 20,9; H 4,0; trouvé %, C 21,4; H 4,1.

RMN ($CDCl_3$, parties par million, référence interne HMDS) δ = 2,5 (*s*, 3, CH_3); 3,95 (*s*, 2, H_2); 4,60 (*s*, 4, $H_4 \equiv H_6$).

RMN du composé sulfuré correspondant dans les mêmes conditions : δ = 2,65 (*s*, 3, CH_3); 4,00 (*s*, 2, H_2); 4,35 (*s*, 4, $H_4 \equiv H_6$).

La benzylamine donne, comme en série sulfurée, une réaction très particulière : on obtient *exclusivement* un cycle à six chaînons différent de (II), le cycle perhydrosélénadiazine-1.3.5 (III).

Dibenzyl-3.5 perhydrosélénadiazine-1.3.5 (III, R = $C_6H_5-CH_2-$), F 115° (hexane-benzène), cristaux incolores; Rdt 82 %; $C_{17}H_{20}N_2Se$, M 331 (trouvé 320), calculé %, C 61,4; H 6,0; trouvé %, C 61,7; H 5,9.

RMN ($CDCl_3$, parties par million, HMDS) $\delta = 4,0$ [s, 4, CH_2 benzyliques (?)]; 4,15 (s, 2, H_4); 4,35 [s, 4, $H_2 \equiv H_6$ (?)]; 7,2-7,4 (m, 10, C—H aromatique). (Nous n'avons pas de certitude absolue sur l'attribution des singulets à 4,0 et $4,35.10^{-6}$ aux CH_2 benzyliques ou aux protons H_2 et H_6 du cycle.)

La raison de la différence fondamentale de comportement de cette imine reste toujours assez obscure. Braithwaite et Graymore [(8), (9)] l'attribuent à la « dimérisation » de la N-benzylméthylène-imine intermédiaire, sans autre précision. Ce « dimère » qui ne se formerait pas avec les autres méthylènes-imine, s'additionnerait une mole de formol et une mole de H_2Se pour donner un intermédiaire du type (IV) qui, par cyclodéshydratation, conduirait à (III).

La simple substitution d'un hydrogène benzylique par CH_3 voit la disparition de cette particularité : la N-(α-méthyl-benzyl) éthylène-imine, préalablement isolée donne, en effet, par action de H_2Se, exclusivement un cycle à huit chaînons du type (I) (*voir* ci-dessus).

Les trois cycles séléniés obtenus sont des cycles nouveaux.

Les spectres infrarouges ont été déterminés au moyen d'un spectrographe « Perkin-Elmer », modèle 21. Les spectres RMN au moyen d'un spectrographe « Varian-T 60 ».

Les poids moléculaires ont été déterminés par mesures d'abaissement de tension de vapeur, à l'aide de l'appareil « Osmomètre Mecrolab ».

(*) Séance du 24 avril 1972.

(1) C. Draguet et M. Renson, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1637.
(2) C. Draguet et M. Renson, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 81, 1972, p. 279.
(3) *Ibid.*, 81, 1972, p. 289.
(4) *Ibid.*, 81, 1972, p. 295.
(5) *Ibid.*, 81, 1972, p. 303.
(6) C. Le Fèvre et R. Le Fèvre, *J. Chem. Soc.*, 1932, p. 1142.
(7) A. Wohl, *Chem. Ber.*, 19, 1886, p. 2345.
(8) R. Braithwaite et J. Graymore, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 208.
(9) *Ibid.*, 1953, p. 403 et 143.
(10) J.-P. Todd et T. Campbell, *J. Org. Chem.*, 22, 1957, p. 589.
(11) S. Hughes et E. Mc Call, *Brit. Pat. Chem. Abstr.*, 60, 1964, p. 5528.

Université de Liège,
Faculté des Sciences,
Laboratoire de Chimie organique,
Institut de Chimie,
1 bis, *quai Roosevelt*, 4000 *Liège*,
Belgique.

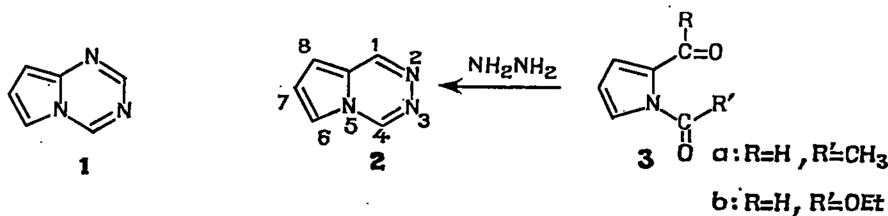
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de pyrrolo-*[1.2-*d*] *triazines.* Note (*)
de Mlle **Christiane Jaureguiberry** et M. **Bernard Roques**, présentée par M. Henri Normant.

L'action d'hydrazines substituées sur des composés dicarbonylés-1.2 du pyrrole permet d'accéder à des dérivés d'un nouvel hétérocycle : la pyrrolo-[1.2-*d*] triazine.

Les pyrrolotriazines, homologues azotés de l'indolizine, ont été peu étudiées jusqu'à maintenant [(1), (2), (3)]. Cependant, elles présentent un grand intérêt, tant sur le plan structural que sur le plan pharmacologique. En effet, sur le plan structural, elles se prêtent à une étude de l'aromaticité de systèmes bicycliques possédant un azote à la jonction des deux cycles (4). Sur le plan pharmacologique, elles présentent des squelettes voisins de celui de la viomycine **1**, qui possède des propriétés antibiotiques (3).

Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la synthèse de pyrrolo-[1.2-*d*] triazines **2**, systèmes bicycliques, qui, à notre connaissance, n'avaient pas encore été décrits.

Nous avons envisagé de les synthétiser par condensation de dérivés dicarbonylés-1.2 du pyrrole **3** avec l'hydrazine ou des hydrazines substituées.

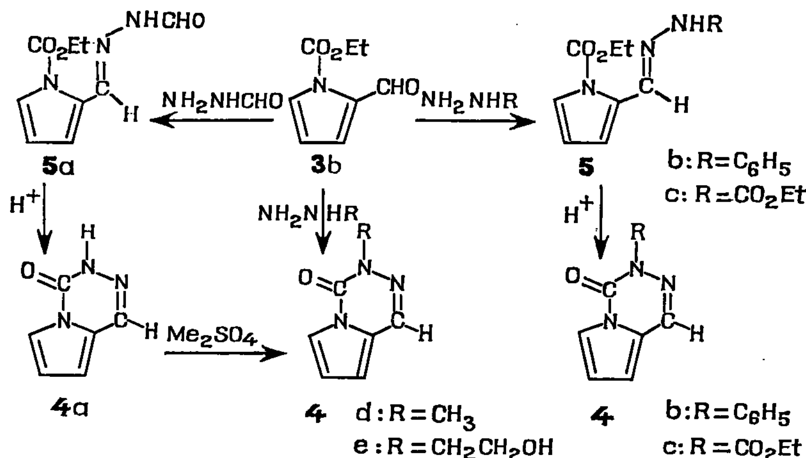


Cependant, l'action de l'hydrazine sur les N-acétyl et N-carbéthoxy-formyl-2 pyrrole, **3** *a* et **3** *b*, ne conduit, ni à la méthyl-4 pyrrolo-[1.2-*d*] triazine, ni à l'oxo-4 dihydro-3.4 pyrrolo-[1.2-*d*] triazine attendues; mais dans les deux cas, on obtient avec un rendement quantitatif, le formyl-2 pyrrole azine, hydraté.

La formation de l'azine, à l'exclusion de toute trace d'hydrazone, par réaction de l'hydrazine sur le formyl-2 pyrrole, a déjà été notée (5).

Dans ces réactions, nous remarquons l'élimination du substituant porté par l'azote; ceci peut s'expliquer, d'une part par le caractère fortement basique et réducteur de l'hydrazine; d'autre part, par la plus ou moins grande fragilité de la liaison N—C, liée à son caractère éthylénique.

En effet, la N, N-diméthylhydrazine asymétrique, comme l'hydrazine, coupent la liaison N—C, dans les N-acétyl et N-carbéthoxy-formyl-2 pyrrole, **3** *a* et **3** *b*. Par contre, des hydrazines moins basiques ne donnent cette rupture que pour le composé **3** *a*, alors que pour le composé **3** *b*, on observe soit la cyclisation directe en pyrrolo-[1.2-*d*] triazines, soit la formation d'hydrazones.



Ainsi la méthylhydrazine et la β-hydroxyéthylhydrazine conduisent respectivement aux méthyl-3 et β-hydroxy-3, oxo-4 dihydro-3.4 pyrrolo-[1.2-*d*] triazines, **4** *d* et **4** *e*. Avec la formylhydrazine, la phénylhydrazine et la carbéthoxyhydrazine, on isole les hydrazones correspondantes, **5** *a*, **5** *b* et **5** *c*. Leur formation aux dépens de la cyclisation peut s'expliquer par l'existence d'une forte conjugaison, stabilisant le système ouvert.

Ces hydrazones peuvent cependant être cyclisées, en milieu acide, mais avec un faible rendement en **4** *a*, **4** *b* et **4** *c*.

Le composé oxo **4** *a* peut également être synthétisé, par fermeture en milieu alcalin, de la formyl-2 pyrrole carbéthoxyhydrazone, **6** *b*, obtenue par action de la carbéthoxyhydrazine sur le formyl-2 pyrrole.

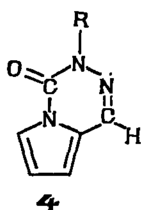
L'accès direct au noyau fondamental, à partir de la formyl-2 pyrrole-formyl-hydrazone **6** *a*, par la méthode précédente, conduit à une dégradation totale en formyl-2 pyrrole (*voir* tableau).

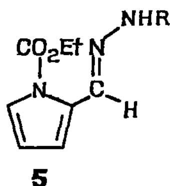
Les oxo-4 dihydro-3.4 pyrrolo-[1.2-*d*] triazines présentent la tautomérie oxo ⇌ hydroxy.

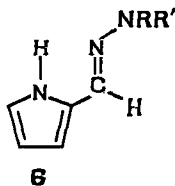
L'examen des spectres infrarouges montre, dans tous ces composés, la prépondérance de la forme oxo (bande large : $\nu_{C=O}$: 1700 cm^{-1}). Les

spectres RMN des structures oxo **4** *a* et oxo N-méthyl **4** *d* ont permis de mettre en évidence un couplage intercycle $^5J_{HH} = 0{,}65$ Hz, déjà observé dans des structures analogues avec des valeurs voisines [(6), (7)].

TABLEAU







N°	R	R′	F (°C)		Analyse C %	H %	N %
4 *a*	—H	–	157	calc.	53,33	3,73	31,10
				trouvé	53,44	3,64	31,21
4 *b*	$—C_6H_5$	–	88	calc.	68,23	4,30	19,90
				trouvé	68,92	4,26	19,39
4 *d*	$—CH_3$	–	47	calc.	56,37	4,73	28,18
				trouvé	56,21	4,86	28,09
4 *e*	$—CH_2—CH_2OH$	–	84	calc.	53,62	5,06	23,45
				trouvé	53,72	5,17	23,09
5 *a*	CHO	–	165	calc.	51,67	5,30	20,09
				trouvé	51,60	5,27	20,20
5 *b*	C_6H_5	–	100	calc.	65,35	5,88	16,33
				trouvé	65,30	5,93	16,18
5 *c*	CO_2Et	–	122	calc.	52,17	5,97	16,59
				trouvé	52,15	6,01	16,56
6 *b*	H	CO_2Et	137	calc.	53,03	6,12	23,19
				trouvé	53,23	6,23	22,74
6 *a*	H	CHO	160	calc.	52,54	5,15	30,64
				trouvé	52,64	5,17	30,39
6 *c*	CH_3	CH_3	39	calc.	61,28	8,08	30,63
				trouvé	61,11	8,08	30,52

On constate que la présence d'un hétéroatome ne modifie pas sensiblement la valeur de cette constante, ce qui est un argument en faveur du mécanisme de transmission σ-σ du couplage ^5J (8). D'autre part,

l'existence de ce couplage stéréospécifique est significatif de la planéité de la molécule et de son caractère aromatique.

(*) Séance du 24 avril 1972.

(1) E. Fanghaenel, K. Gewald, K. Puetsch et K. Wagner, *J. Prakt. Chem.*, 311, 1969, p. 388.

(2) C. L. Dickinson Jr, W. J. Middleton et V. A. Engelhardt, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 2470.

(3) J. R. Dyer, C. K. Kellog, R. F. Nassar et W. E. Streetman, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 585.

(4) R. J. Pugmire, M. J. Robins, D. M. Grant et R. K. Robins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 1887.

(5) L. Horner, W. Kirmse et H. Fernekess, *Chem. Ber.*, 94, 1961, p. 279.

(6) B. Roques, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Paris, 1968, C. N. R. S. A. O. 2-333.

(7) M. C. Zaluski, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Paris, 1970, C. N. R. S. A. O. 4-795.

(8) M. Barfield, C. J. Macdonald, I. R. Peat et W. F. Reynolds, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 4195.

Département de Chimie,
École Polytechnique,
17, *rue Descartes,*
75-*Paris,* 5e
et
U. E. R.-Sciences pharmaceutiques,
14-*Caen, Calvados.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Fixation de l'azote moléculaire sur les composés organiques en présence de dérivés du « titanocène »*. Note (*) de MM. Alain Dormond, Jean-Claude Leblanc, François Le Moigne et Jean Tirouflet, présentée par M. Henri Normant.

On décrit divers essais de fixation d'azote moléculaire sur des aldéhydes, des esters α-cétoniques, des chlorures et anhydrides d'acides, des cétènes et des organolithiens.

L'intérêt suscité depuis plusieurs années par la fixation et l'activation de l'azote moléculaire a conduit récemment Van Tamelen et Rudler à proposer un système apte à incorporer directement l'azote sur certains dérivés carbonylés en une seule opération ([1]).

Cette Note décrit des essais systématiques tentés sur divers composés organiques. Ces essais montrent les limites de la méthode et précisent certains aspects de la réaction de fixation.

Aldéhydes. — La réaction de fixation a été tentée sur trois aldéhydes (le benzaldéhyde, l'aldéhyde *p*-toluique, le β-naphtaldéhyde) et sous différentes variantes (réduction préalable du dichlorure de titanocène, Cp_2TiCl_2, par le naphtyl-sodium dans le THF ou par le mélange Mg/MgI_2 dans l'éther ou le THF), dans des conditions voisines de celles utilisées par Van Tamelen. L'amine formée a été caractérisée par chromatographie phase vapeur (sous forme de trifluoroacétate) et isolée à l'état de dinitrobenzoate.

Les rendements en amine primaire, effectivement isolée sous forme de dinitrobenzoate, et calculés par rapport au poids d'azote fixé, sont respectivement :

Aldéhyde	Amine	Rdt %
C_6H_5CHO	$C_6H_5CH_2NH_2$	4
p-$CH_3C_6H_4CHO$	*p*-$CH_3C_6H_4CH_2NH_2$	2,5
β-naphtaldéhyde	$C_{10}H_7CH_2NH_2$	Traces

La formation d'amine pourrait s'interpréter dans l'hypothèse d'une fixation d'ammoniac (préalablement formé dans le milieu réactionnel ou généré lors de l'hydrolyse) sur l'aldéhyde puis réduction de l'imine intermédiaire. Nous avons vérifié qu'il n'apparaît aucune trace d'amine si on conduit toute la réaction sous argon et si on introduit de l'ammoniac dans le milieu réactionnel, soit sous forme gazeux, préalablement à l'hydrolyse, soit en solution, au moment de l'hydrolyse.

Ce résultat prouve que la fixation fait intervenir nécessairement une forme réduite de l'azote préalablement à sa transformation en ammoniac.

Esters α-cétoniques. — Si on extrapole la réaction de fixation précédente aux esters α-cétoniques, on peut espérer accéder directement à des α-aminoacides.

La réaction a été tentée sur le pyruvate d'éthyle et le phénylglyoxylate d'éthyle. Les deux esters sont ajoutés au mélange réactionnel (Cp_2TiCl_2 + Mg/MgI_2) après fixation d'azote atmosphérique. Après hydrolyse, on traite le brut de réaction par le méthanol et l'acide chlorhydrique gazeux pour estérifier l'acide aminé libre éventuellement formé puis par l'anhydride trifluoroacétique. Les produits de la réaction sont analysés par chromatographie gazeuse (colonne DEXIL/XE 60) avec couplage sur spectrographe de masse.

Au départ du pyruvate d'éthyle, aucune trace de l'ester de l'acide aminé n'a pu être décelée. Par contre, dans le brut réactionnel obtenu avec le phénylglyoxylate d'éthyle, nous avons caractérisé, à côté de nombreux produits non identifiés, des traces de l'ester éthylique de la phénylalanine.

Le rendement, calculé par rapport au poids d'azote fixé, n'a toutefois jamais dépassé 0,4 %. Nous avons vérifié que les traces d'aminoacide n'apparaissent pas si on introduit de l'ammoniac dans le milieu réactionnel préalablement à l'hydrolyse ou au moment de l'hydrolyse.

Chlorures d'acides, anhydrides d'acides et cétènes. — Van Tamelen et Rudler ont signalé que le mélange réactionnel apte à fixer de l'azote sur les aldéhydes transformait partiellement, dans les mêmes conditions, le chlorure de benzoyle en benzonitrile [1].

Si l'on admet qu'il se forme dans ce mélange l'entité N^{3-} par réduction de l'azote coordiné, on devrait s'attendre à retrouver du dibenzamide ou du tribenzamide dans les produits finals. On sait en effet que le chlorure de benzoyle réagit sur le nitrure de lithium dans le diglyme pour conduire à la tribenzamide [2].

Nous avons opposé le chlorure de benzoyle à plusieurs systèmes aptes à la fixation puis à la réduction de l'azote (Cp_2TiCl_2 + EtMgBr dans le diglyme; Cp_2TiCl_2 + Li dans le diglyme). Nous n'avons pu déceler le dibenzamide ou le tribenzamide dans les produits d'hydrolyse. Par contre, le mélange brut obtenu présente une bande d'absorption intense à 2 229 cm^{-1} caractéristique de la fonction nitrile. De plus, après réduction de ce produit par $LiAlH_4$ on isole la benzylamine.

Dans une expérience typique, on ajoute, à 5 g (0,02 M) de Cp_2TiCl_2 en suspension dans 100 cm^3 d'éther, sous courant d'azote à — 80°C, 60 ml d'une solution 1,5 M de bromure d'éthyle magnésium (0,09 M) et maintient l'agitation une nuit en laissant revenir à la température ambiante.

L'éther est chassé et remplacé par 50 ml de diglyme distillé au préalable sur $LiAlH_4$. On ajoute goutte à goutte 14 g (0,1 M) de chlorure de benzoyle dissous dans 50 ml de diglyme et chauffe 4 h à 100°C. Après refroidissement, la solution brune est versée dans 1 l d'une solution d'acide dilué. On extrait à l'éther, lave la phase organique à l'eau, avec une solution à 10 % de carbonate de sodium, puis à l'eau et sèche sur $MgSO_4$.

L'huile brun clair obtenue après évaporation du solvant est réduite par $LiAlH_4/AlCl_3$ et l'on caractérise la benzylamine formée à l'état de dinitrobenzoate (F 194°C). Un dosage quantitatif de l'amine, par chromatographie en phase vapeur, donne un rendement de 8 % par rapport au titane, soit 16 % par rapport à l'azote fixé (dans les mêmes conditions, le rendement en ammoniac est de 45 à 55 % par rapport au dichlorure de titanocène utilisé).

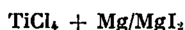
Dans ce cas, le rendement en benzylamine apparaît donc nettement supérieur à celui obtenu au départ du benzaldéhyde.

La formation de benzylamine doit être recherchée, pour partie tout au moins, dans la réduction du benzonitrile. Pour ce qui concerne le mécanisme de formation du benzonitrile on ne peut, à ce stade, avancer que des hypothèses. On peut suggérer, soit une formation préliminaire d'amide avec déshydratation ultérieure dans le milieu réactionnel, soit plutôt une réaction directe d'un nitrure sur le chlorure d'acide. On sait en effet que le nitrure de magnésium réagit sur les anhydrides pour donner des nitriles ([3]).

La même réaction a été également réalisée avec l'anhydride benzoïque. Elle donne des rendements comparables.

L'ensemble de ces résultats n'élimine donc pas l'hypothèse de la formation de N^{3-} mais il apparaît que le produit primaire formé par cette entité n'évolue pas vers la formation de la tribenzamide.

Nous avons également opposé le diphénylcétène au mélange



$$TiCl_4 + Mg/MgI_2$$

sous azote dans le but de tenter une réaction d'électrocyclisation de l'azote analogue à celle observée avec les dérivés acétyléniques ([4]). L'hydroxyphtalazine attendue ne se forme pas mais on décèle des traces de nitriles dans les produits d'hydrolyse.

L'échec de cette réaction d'électrocyclisation apparaît naturel si on admet que l'orbitale occupée de plus haute énergie de l'azote « activé » conserve les mêmes propriétés de symétrie que celle de l'azote libre (orbitale $\sigma\, g\, 2\, p$). Mais cette hypothèse ne pouvait être posée *a priori*. D'ailleurs, on a suggéré tout récemment que l'azote ponté du complexe $Cp_2TiN_2TiCp_2$ pourrait être coordiné latéralement et non « en bout » ([5]).

ORGANOLITHIENS. — On a signalé que le mélange $Cp_2TiCl_2 + C_6H_5Li$ en excès fixe l'azote et que l'hydrolyse du mélange réactionnel donne, entre autres, de l'ammoniac et de l'aniline ([6]).

Pour atteindre la ferrocénylamine dont on connaît les difficultés de préparation ([7]), nous avons tenté la même réaction sur le ferrocényllithium à la température et la pression ordinaires. Dans les produits d'hydrolyse on isole du biferrocényle [F 235°C; litt. ([8]), F 239°C] et de la ferrocénylamine. Ce dernier composé a été caractérisé par C. C. M. et par transformation en thénylidène-2 ferrocénylamine, F 130°C; litt. F 127-129°C ([9]).

(*) Séance du 3 mai 1972.

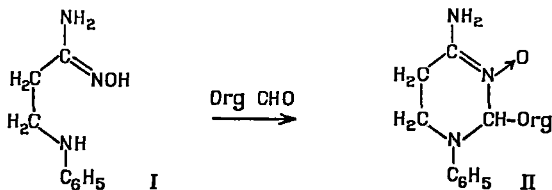
([1]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 5253.
([2]) P. E. Koenig, J. M. Morris, E. J. Blanchard et P. S. Mason, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 4777.
([3]) F. P. Baldwin, E. J. Blanchard et P. E. Koenig, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 671.
([4]) L. I. Smith et H. H. Hoen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 1175.
([5]) J. E. Bercaw, R. H. Marvich, L. G. Bell et H. H. Brintzinger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 1219.
([6]) *Organometallic reactions*, vol. I, Becker et Tsutsui, éd., Wiley, New-York, 1970, p. 82 et *loc. cit.*
([7]) A. N. Nesmeyanov, E. G. Perevalova, E. V. Golovnya et L. A. Shilovtseva, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 102, 1955, p. 535.
([8]) M. D. Rausch, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 1802.
([9]) J. Boichard, J. P. Monin et J. Tirouflet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 851.

Laboratoire de
Polarographie organique
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences,
M. I. P. C.,
boulevard Gabriel,
21-*Dijon, Côte-d'Or.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation de quelques aldéhydes avec l'O-benzoylanilino-3 propanamidoxime.* Note (*) de Mlle **Huguette Gonçalves**, Mme **Maryse Bon**, MM. **Jean Barrans** et **Christian Foulcher**, transmise par M. Max Mousseron.

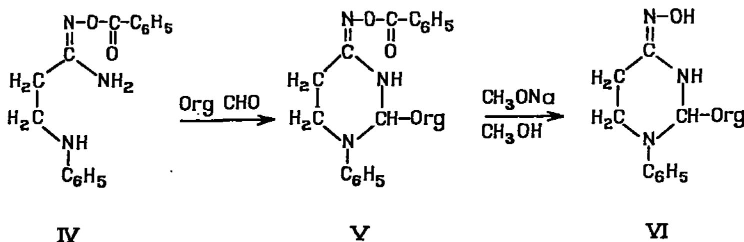
L'O-benzoylanilino-3 propanamidoxime réagit sur certains aldéhydes pour donner, après élimination d'une molécule d'eau, des phényl-1 alkyl (ou aryl)-2 benzoyloxyimino-4 hexahydropyrimidines.

Nous avons montré ([1]) que si l'on fait réagir l'anilino-3 propanamidoxime (I) sur les aldéhydes Org CHO suivants : Org = CH_2CH_3, $(CH_2)_2CH_3$, $(CH_2)_3CH_3$, $(CH_2)_5CH_3$, $CH_2C_6H_5$, C_6H_4 *p*-OCH_3, C_6H_4 *o*-Cl, C_6H_4 *p*-Cl, C_6H_4 *p*-NO_2, C_6H_4 *m*-NO_2, C_6H_4 *p*-CH_3 et $CH = CH—C_6H_5$ seuls les aldéhydes butyriques, benzoïque, paranitrobenzoïque et orthochlorobenzoïque conduisent à des tétrahydro-1.2.5.6 phényl-1 alkyl (ou aryl)-2 amino-4 pyrimidines N-oxyde-3 (II).



On obtient avec le parachlorobenzaldéhyde, en chauffant à reflux pendant quelques heures le mélange réactionnel, en solution dans l'éthanol, un produit rouge orangé (III) fondant à 201-207°C, ne comportant plus de groupements OH ou NH et dont nous n'avons pas encore déterminé la structure.

A la lumière de ces résultats nous avons essayé de préparer des hexahydro-pyrimidines (V) par action d'aldéhydes sur l'O-benzoylanilino-3 propanamidoxime (IV) pour atteindre ensuite, par débenzoylation, les hexahydropyrimidines (VI), isomères des tétrahydropyrimidines (II).



En faisant réagir les aldéhydes, Org CHO, suivants : Org = CH_3, CH_2CH_3, $(CH_2)_2CH_3$, CH $(CH_3)_2$, $(CH_2)_3CH_3$, $(CH_2)_5CH_3$, CH = CH—C_6H_5, C_6H_5 et C_6H_4 *p*-Cl, sur l'O-benzoylanilino-3 propanamidoxime (VI) on obtient des composés, dont l'étude des spectres de RMN et d'absorption infrarouge ([2]) nous confirme qu'il s'agit bien des phényl-1 alkyl (ou aryl)-2 benzoyloxyimino-4 hexahydropyrimidines (V).

Les dérivés du benzaldéhyde et du parachlorobenzaldéhyde sont obtenus avec un faible rendement.

Dans les mêmes conditions le paraméthoxybenzaldéhyde, l'orthochlorobenzaldéhyde, le métanitrobenzaldéhyde et le paranitrobenzaldéhyde ne réagissent pas.

Pour essayer d'améliorer le rendement dans le cas du parachlorobenzaldéhyde, nous avons effectué la réaction à reflux dans l'éthanol. Nous n'avons pas obtenu la pyrimidine (V), mais le composé rouge orangé (III), préparé par action de cet aldéhyde sur l'anilino-3 propanamidoxime. Dans les mêmes conditions le métanitrobenzaldéhyde conduit aussi à un dérivé semblable à (III) de couleur rouge (F 206-208°C), de formule brute ($C_{13}H_{13}N_2O_2$); c'est la formule du dérivé (III) si l'on remplace le groupement NO_2 par Cl. Là encore nous n'avons pas déterminé la structure de ce composé.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — On mélange 0,01 mole d'O-benzoylanilino-3 propanamidoxime et 0,01 mole d'aldéhyde dans 5 cm³ d'éthanol. On chauffe à 90°C environ jusqu'à dissolution. Après refroidissement on ajoute 0,01 mole d'aldéhyde. Au bout de 48 h environ un précipité apparaît; on filtre, on lave à l'éther et on recristallise une ou deux fois dans un solvant convenable.

Radical aldéhyde	F (°C)	Solvant de recristallisation	Rdt %
CH_3	160-161	Benzène-éthanol	35
CH_2CH_3	131-134	Hexane-benzène	35
$(CH_2)_2CH_3$	125-126	» »	40
CH $(CH_3)_2$	163-165	» »	50
$(CH_2)_3CH_3$	139-142	» »	60
$(CH_2)_5CH_3$	132-136	» »	60
CH = CH—C_6H_5	182	Méthanol	40
C_6H_5	181	Éthanol	20
C_6H_4 *p*-Cl	181	Méthanol	20

Les résultats d'analyse sont en accord avec les formules proposées.

(*) Séance du 5 avril 1972.

(¹) H. GONÇALVES, M. BON, J. BARRANS et C. FOULCHER, *Tetrahedron* (sous presse).

(²) M. BON, H. GONÇALVES, J. BARRANS et C. FOULCHER, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972 (à paraître).

Laboratoires de Chimie physique II et Chimie P. C. IV, Université Paul Sabatier, 118, route de Narbonne, 31-Toulouse-04, Haute-Garonne.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur une structure d'états stationnaires multiples.*

Note (*) de M. **Christian Vidal**, transmise par M. Adolphe Pacault.

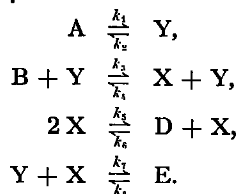
On étudie les conditions d'existence d'une structure dissipative du type « états stationnaires multiples » dans un système chimique à deux constituants indépendants.

Durant ces dernières années, de nombreux travaux ont été réalisés sur les systèmes chimiques maintenus loin de leur état d'équilibre [(7), (8), (9)]. La théorie a permis de prévoir des phénomènes très curieux — oscillations temporelles [(1), (6), (11)], structures spatiales [(2), (3)], ondes chimiques (10), états multiples [(4), (5)] — dont le domaine le plus riche d'applications paraît être le monde vivant. Jusqu'à maintenant, l'étude des structures dissipatives du type états stationnaires multiples n'a pas été réalisée de manière étendue. En particulier, le rôle que peuvent y jouer les phénomènes de diffusion n'est pas encore élucidé. Or, en raison de l'existence simultanée de plusieurs états stationnaires, il semble qu'une organisation spatiale soit susceptible d'apparaître dans le milieu lorsque réactions chimiques et diffusion entrent en compétition. Les bases d'une telle structure spatiale seraient évidemment très différentes de celles qui ont été mises en évidence jusqu'ici (2).

L'étude d'un tel problème ne peut être conduite à son terme sans un modèle présentant une structure d'états multistationnaires. Les exemples proposés antérieurement se révélant inadaptés au but poursuivi, un nouveau modèle a dû être élaboré à cette fin, dont on présente ici les caractéristiques générales.

En choisissant un schéma réactionnel répondant aux conditions exigées, il a paru dès l'abord préférable de n'envisager que des réactions élémentaires mono ou bimoléculaires, dans la mesure où l'établissement des équations cinétiques fait appel à la formule de Van't Hoff. De plus, afin de simplifier au maximum la résolution du problème, on a limité à dessein le nombre des espèces intermédiaires à deux, ceci de manière à pouvoir tirer des conclusions explicites de l'analyse des modes normaux. Enfin, on a pris soin également de construire le modèle de telle sorte que, selon les valeurs des paramètres, le comportement du système soit monotone ou périodique, et qu'une instabilité soit possible.

Une suite de réactions élémentaires remplissant l'ensemble des conditions précédentes est la suivante :



$$\mathrm{A} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{Y},$$
$$\mathrm{B} + \mathrm{Y} \underset{k_4}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} \mathrm{X} + \mathrm{Y},$$
$$2\,\mathrm{X} \underset{k_6}{\overset{k_5}{\rightleftharpoons}} \mathrm{D} + \mathrm{X},$$
$$\mathrm{Y} + \mathrm{X} \underset{k_8}{\overset{k_7}{\rightleftharpoons}} \mathrm{E}.$$

La troisième étape de cette séquence est autocatalytique, une première molécule de X devant interagir avec une seconde pour se transformer

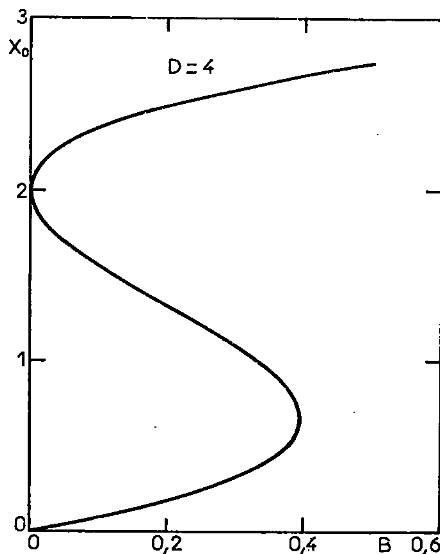


Fig. 1

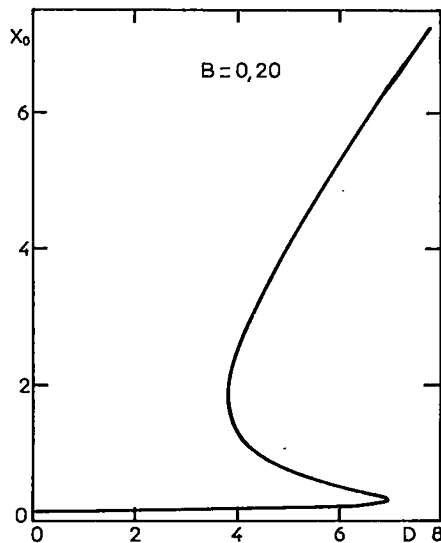


Fig. 2

Fig. 1 et 2. — Variation de X_0 en fonction de B (*fig.* 1; D = 4) et de D (*fig.* 2; B = 0,2) pour $k = 1$, A = 1, E = 2.

en D. On sait [7] que ce type de réaction apporte à la production d'entropie une contribution « dangereuse » pour la stabilité du système. Naturellement, par hypothèse, le milieu est à température uniforme et au repos, l'action des champs de forces extérieurs négligeable. Seules les concentrations des espèces X et Y sont libres, celles de A, B, D et E étant imposées au système par le milieu environnant (contrainte).

Les équations cinétiques représentant l'évolution au cours du temps de ce système s'écrivent en absence de diffusion [13] :

$$(1)\quad \left\{ \begin{aligned} \frac{d\mathrm{X}}{dt} &= k_3\,\mathrm{BY} - k_4\,\mathrm{XY} - k_5\,\mathrm{X}^2 + k_6\,\mathrm{DX} - k_7\,\mathrm{XY} + k_8\,\mathrm{E}, \\ \frac{d\mathrm{Y}}{dt} &= k_1\,\mathrm{A} - k_2\,\mathrm{Y} - k_7\,\mathrm{XY} + k_8\,\mathrm{E}. \end{aligned} \right.$$

Les états stationnaires sont alors donnés par les relations

$$Y_0 = \frac{k_1 A + k_8 E}{k_2 + k_7 X_0},$$

X_0 étant une solution de l'équation du troisième degré :

$$(2) \quad X_0^3 - \frac{k_6 k_7 D - k_2 k_5}{k_5 k_7} X_0^2 + \frac{k_1 k_7 A + k_4 (k_1 A + k_8 E) - k_2 k_6 D}{k_5 k_7} X_0 - \frac{k_2 k_8 E + k_3 B (k_1 A + k_8 E)}{k_5 k_7} = 0.$$

Dans un but de simplification évident, il est commode de réduire le nombre des paramètres utilisés en attribuant aux constantes de vitesse les valeurs suivantes :

$$k_2 = 0,$$
$$k_{2n} = k \quad (n = 2, 3, 4),$$
$$k_{2n-1} = 1 \quad (n = 1, 2, 3, 4).$$

L'étude analytique de l'équation (2) fait alors apparaître entre les différentes grandeurs deux relations nécessaires à l'existence d'états multiples :

$$D > \frac{\sqrt{3}}{k} [A + k (A + k E)]^{1/2},$$
$$B < \frac{[A + k (A + k E)]^{3/2}}{3 \sqrt{3} (A + k E)}.$$

L'examen de l'équation séculaire déduite de l'analyse des modes normaux du système d'équations différentielles (1) permet, quant à lui, de mettre en évidence comme condition nécessaire à l'apparition d'une instabilité du genre « point de selle » [14] :

$$B.D < \frac{[A + k (A + k E)]^2}{3 k (A + k E)}.$$

Enfin, on peut montrer que les conditions suivantes sont « favorables » — mais ni nécessaires, ni suffisantes — à l'existence d'oscillations temporelles :

$$B > \frac{2 (1 + k)}{3} [k E + 5 (1 + k) (A + k E)]^{1/2},$$
$$D > \frac{2}{k} \frac{[k E + 5 (1 + k) (A + k E)]^{1/2}}{1 + \frac{k E}{(1 + k) (A + k E)}},$$
$$B.D > \frac{1}{k} (1 + k)^2 (A + k E).$$

A titre d'exemple, on a représenté sur les figures 1 et 2 la structure d'états stationnaires multiples obtenue dans le cas où les paramètres ont les valeurs simples :

$$k = 1, \quad A = 1, \quad E = 2.$$

Comme on le voit, dans un certain domaine de concentrations en B et D, trois valeurs de X_0 — et donc de Y_0 — coexistent pour une même valeur de la contrainte imposée par le milieu extérieur. Lorsque la composition est homogène, on peut établir aisément que la partie des courbes à pente négative correspond à un état instable dont le système s'éloigne de façon monotone. Au contraire, dans les zones où la pente est positive, les états stationnaires sont stables.

Ainsi, le modèle proposé présente des états stationnaires multiples dont cette étude a dégagé les conditions d'existence. L'étape ultérieure dans la recherche d'une structure spatiale consiste à déterminer l'influence de la diffusion lorsqu'un gradient de concentration apparaît soit aux frontières du système, soit en son sein.

(*) Séance du 8 mai 1972.

(1) E. E. SELKOV, *Eur. J. Biochem.*, 4, 1968, p. 79.

(2) R. LEFEVER, *J. Chem. Phys.*, 49, 1968, p. 4977.

(3) I. PRIGOGINE, R. LEFEVER, A. GOLDBETER et M. HERSCHKOWITZ-KAUFMAN, *Nature*, 223, 1969, p. 913.

(4) R. BLUMENTHAL, J.-P. CHANGEUX et R. LEFEVER, *J. Membrane Biol.*, 2, 1970, p. 351.

(5) B. B. EDELSTEIN, *J. Theor. Biol*, 29, 1970, p. 57.

(6) R. LEFEVER et G. NICOLIS, *J. Theor. Biol.*, 30, 1971, p. 267.

(7) P. GLANSDORFF et I. PRIGOGINE, *Structures, stabilité et fluctuations*, Masson, Paris, 1971.

(8) G. NICOLIS, *Adv. Chem. Phys.*, 19, 1971, p. 209.

(9) I. PRIGOGINE et G. NICOLIS, *Quart. Rev. Biophys.*, 4, 1971, p. 107.

(10) M. HERSCHKOWITZ-KAUFMAN et G. NICOLIS, *J. Chem. Phys.* (sous presse).

(11) A. GOLDBETER et R. LEFEVER, *Biophys. J.* (sous presse).

(12) P. HANUSSE, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1245.

(13) Pour alléger les notations on utilise indifféremment le symbole M pour désigner soit l'espèce M elle-même, soit la concentration [M].

(14) Hanusse (12) a montré récemment que dans un système chimique à deux constituants intermédiaires les « nœuds » et les « foyers » sont toujours stables si on ne prend en considération que des réactions mono ou bimoléculaires.

Centre de Recherches Paul Pascal,
Domaine Universitaire,
33-Talence, Gironde.

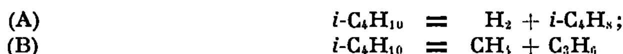
CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Influence de l'éthylène sur la pyrolyse de l'isobutane vers* 500°C. Note (*) de MM. **Jacques Antoine Rondeau, François Baronnet** et **Michel Niclause**, présentée par M. Maurice Letort.

On étudie l'influence (chimique et cinétique) de l'*éthylène* sur la pyrolyse de l'*isobutane*, réaction qui implique *deux* stœchiométries *primaires* principales.

L'éthylène fait apparaître *une nouvelle* stœchiométrie *primaire* de consommation de l'isobutane; cet effet chimique est attribué au processus d'*addition d'un atome libre* H. sur C_2H_4 et au processus d'attaque de l'isobutane par le radical libre $C_2H_5\cdot$ ainsi formé.

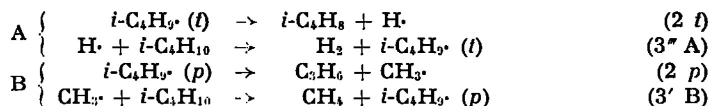
L'effet *inhibiteur* de l'éthylène sur la pyrolyse de l'isobutane ne peut être interprété que par le processus précité d'addition de H· sur C_2H_4 et par de *nouveaux* processus de *terminaison* de chaînes impliquant le radical libre $C_2H_5\cdot$ relativement stable thermiquement.

La pyrolyse de l'isobutane pur, vers 500°C, peut être essentiellement représentée par les *deux* équations stœchiométriques *primaires* suivantes :



$$\text{(A)} \quad i\text{-}C_4H_{10} = H_2 + i\text{-}C_4H_8;$$
$$\text{(B)} \quad i\text{-}C_4H_{10} = CH_4 + C_3H_6$$

qui résultent d'un mécanisme radicalaire en chaînes, *propagées* par les processus [*cf.*, par exemple, (1)] :



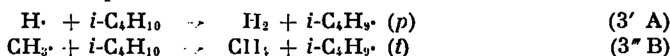
$$\text{A} \begin{cases} i\text{-}C_4H_9\cdot\,(t) \rightarrow i\text{-}C_4H_8 + H\cdot & (2\ t) \\ H\cdot + i\text{-}C_4H_{10} \rightarrow H_2 + i\text{-}C_4H_9\cdot\,(t) & (3''\ A) \end{cases}$$
$$\text{B} \begin{cases} i\text{-}C_4H_9\cdot\,(p) \rightarrow C_3H_6 + CH_3\cdot & (2\ p) \\ CH_3\cdot + i\text{-}C_4H_{10} \rightarrow CH_4 + i\text{-}C_4H_9\cdot\,(p) & (3'\ B) \end{cases}$$

Notons que le radical libre $i\text{-}C_4H_9\cdot$ peut être sous l'une ou l'autre des deux formes suivantes :



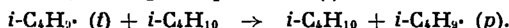
$$(CH_3)_2CH\text{—}CH_2\cdot \quad [i\text{-}C_4H_9\cdot\,(p)],$$
$$(CH_3)_2\dot{C}\text{——}CH_3 \quad [i\text{-}C_4H_9\cdot\,(t)],$$

et qu'il convient d'écrire aussi les processus :



$$H\cdot + i\text{-}C_4H_{10} \rightarrow H_2 + i\text{-}C_4H_9\cdot\,(p) \qquad (3'\ A)$$
$$CH_3\cdot + i\text{-}C_4H_{10} \rightarrow CH_4 + i\text{-}C_4H_9\cdot\,(t) \qquad (3''\ B)$$

qui font respectivement passer d'un « maillon » de propagation du type A à un « maillon » du type B et inversement, ainsi que le processus (2) :



$$i\text{-}C_4H_9\cdot\,(t) + i\text{-}C_4H_{10} \rightarrow i\text{-}C_4H_{10} + i\text{-}C_4H_9\cdot\,(p).$$

Dans une Note récente (3), nous avons examiné l'influence du *propène* et de l'*isobutène* sur la pyrolyse de l'isobutane, vers 500° C. Le *propène* fait apparaître *deux nouvelles* stœchiométries *primaires* de consommation de l'isobutane; cet effet chimique a été attribué au processus d'*addition d'un atome libre* H· sur cette oléfine et aux processus subséquents des radicaux libres $C_3H_7\cdot$ ainsi formés (3). Au contraire, l'*isobutène* ne fait pas apparaître de nouvelle stœchiométrie primaire importante; ceci est normal, car les radicaux libres $i\text{-}C_4H_9\cdot$ résultant de l'addition de H· sur l'isobutène sont déjà des porteurs de chaînes dans la pyrolyse de l'isobutane pur (3).

Par ailleurs, nous avons montré ([3]) que le *propène* et l'*isobutène inhibent* fortement la pyrolyse de l'isobutane; cet effet cinétique peut être attribué, pour des parts qui restent à déterminer, aux processus d'*addition* de H· sur l'oléfine ajoutée [conduisant aux radicaux libres $C_3H_7\cdot$ (*s*) et *i*-$C_4H_9\cdot$ (*t*) relativement stables thermiquement] et aux processus radicalaires d'*arrachement* d'un atome H de l'oléfine, qui donnent naissance à des radicaux libres allyliques, peu réactifs et, par suite, susceptibles de faire apparaître de nouveaux processus de terminaison de chaînes ([3]).

L'*addition* d'un atome libre H· sur l'*éthylène* conduit au radical libre $C_2H_5\cdot$, qui, comme les radicaux libres $C_3H_7\cdot$ (*s*) et *i*-$C_4H_9\cdot$ (*t*), ne peut se décomposer que par rupture d'une liaison C—H (processus inverse) et possède, par suite, une certaine stabilité thermique. Mais, contrairement au propène et à l'isobutène, l'éthylène ne peut pas conduire à un radical libre stabilisé par résonance, par arrachement d'un atome H.

Cette remarque nous a conduits à examiner l'influence de l'*éthylène* sur la pyrolyse de l'isobutane, afin de la comparer à celles du propène et de l'isobutène.

La réaction a été étudiée *à faible avancement*, à 490°C et à une pression initiale d'isobutane de 50 Torr.

En accord avec Marta et coll. ([4]), nous avons observé que la pyrolyse de l'isobutane est *inhibée* par *l'éthylène*, moins fortement que par le propène ou l'isobutène.

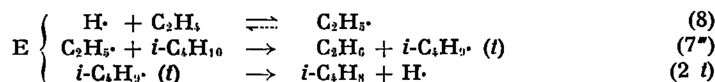
De plus, en présence d'éthylène, la vitesse initiale d'apparition de H_2 devient nettement *inférieure* à celle de formation de *i*-C_4H_8 et il apparaît *primairement* de l'*éthane*. Enfin, on a pratiquement la relation suivante entre les vitesses initiales de formation de ces trois produits :

$$V_0^{H_2} + V_0^{C_2H_6} \simeq V_0^{i\text{-}C_4H_8}.$$

L'examen de ces résultats conduit à représenter analytiquement la réaction thermique de l'isobutane en présence d'éthylène par *trois* stœchiométries *primaires* principales, dont les importances relatives (%) sont indiquées ci-dessous, pour diverses teneurs en éthylène [$r = (C_2H_4)_0/(i\text{-}C_4H_{10})_0$] :

	$r = 0$	$r = 0{,}05$	$r = 0{,}27$
(A) *i*-$C_4H_{10} = H_2 + i\text{-}C_4H_8$	71,5	67,6	54,5
(B) *i*-$C_4H_{10} = CH_4 + C_3H_6$	28,5	29,2	34,0
(E) *i*-$C_4H_{10} + C_2H_4 = C_2H_6 + i\text{-}C_4H_8$....	–	3,2	11,5

La *nouvelle* stœchiométrie *primaire* (E) de consommation de l'isobutane peut être interprétée par le *nouveau* type de « maillon » de *propagation* de chaînes suivant (qui implique l'*addition d'un atome libre* H· sur l'éthylène et l'attaque de l'isobutane par le radical libre $C_2H_5\cdot$ ainsi formé) :



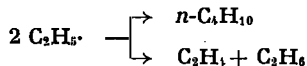
$$E \left\{ \begin{array}{lll} H\cdot + C_2H_4 & \rightleftharpoons & C_2H_5\cdot \quad (8) \\ C_2H_5\cdot + i\text{-}C_4H_{10} & \rightarrow & C_2H_6 + i\text{-}C_4H_9\cdot\ (t) \quad (7'') \\ i\text{-}C_4H_9\cdot\ (t) & \rightarrow & i\text{-}C_4H_8 + H\cdot \quad (2\ t) \end{array} \right.$$

avec, en outre, le processus :



$$C_2H_5\cdot + i\text{-}C_4H_{10} \rightarrow C_2H_6 + i\text{-}C_4H_9\cdot \ (p) \qquad (7')$$

Rappelons que, contrairement au propène et à l'isobutène, l'éthylène ne peut pas conduire à un radical libre allylique, par arrachement d'un atome H. L'effet *inhibiteur* de l'éthylène sur la pyrolyse de l'isobutane ne peut donc être interprété que par le processus d'*addition* (8) donnant naissance au radical libre $C_2H_5\cdot$, qui, étant relativement stable thermiquement, peut faire apparaître de *nouveaux* processus de *terminaison* de chaînes [5]. L'apparition, en présence d'éthylène, de la terminaison nouvelle :



$$2\ C_2H_5\cdot \rightarrow \begin{cases} n\text{-}C_4H_{10} \\ C_2H_4 + C_2H_6 \end{cases}$$

est d'ailleurs confirmée par l'observation d'une formation primaire de traces de *n*-butane.

Notons enfin que le processus (8) permet d'expliquer aussi l'allure légèrement auto-inhibée de la pyrolyse de l'éthane [6].

(*) Séance du 3 mai 1972.

(1) J. Fusy, R. Martin, M. Dzierzynski et M. Niclause, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3783.

(2) R. S. Konar, J. H. Purnell et C. P. Quinn, *Trans. Faraday Soc.*, 64, 1968, p. 1319.

(3) J. A. Rondeau, F. Baronnet et M. Niclause, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 668.

(4) L. Seres, F. Marta et A. Kiss, *Ber. Bunsenges. phys. Chemie*, 73, 1969, p. 571.

(5) D. A. Leathard, *Symposium International « Gas Kinetics »*, Szeged (Hongrie), 8-11 juillet 1969, p. 263.

(6) G. Scacchi, *Thèse de Doctorat ès Sciences physiques*, Nancy, 1969.

I. N. P. (ENSIC)
et Université I de Nancy,
Département de Chimie physique
et de Pétrolochimie,
E. R. A. n° 136 *du C. N. R. S.,*
1, *rue Grandville,*
54-*Nancy*-01,
Meurthe-et-Moselle.

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude par une méthode de triple impulsion galvanostatique de la capacité différentielle d'une interface polarisée.* Note (*) de MM. **Jean Amosse**, **Robert Durand**, Mmes **Bernadette Nguyen** et **Marie-Jeanne Barbier**, présentée par M. Georges Chaudron.

La superposition d'une impulsion brève au moment où s'établit le palier de surtension de la double impulsion galvanostatique permet d'étudier la variation de la capacité de double couche en fonction de la tension d'électrode. L'invariance constatée est en opposition avec le résultat obtenu par les méthodes stationnaires; elle montre que la double impulsion ne modifie pas la structure de la double couche.

Une étude antérieure (1) nous a conduits à admettre que, lors de mesures cinétiques effectuées par une méthode de double impulsion galvanostatique très rapide, seule une faible proportion des espèces adsorbées à l'électrode prend part au transfert. Dans ces conditions, la structure de la double couche, caractérisée par la valeur de la capacité différentielle C, ne doit pas être sensiblement modifiée au cours de la mesure de la surtension d'activation par cette méthode.

Si nous effectuons la mesure de la capacité différentielle, au moment où s'établit le palier de surtension de transfert pur (2), en superposant une impulsion galvanostatique brève (triple impulsion galvanostatique), il est possible d'étudier les variations de la capacité en fonction de la tension réactionnelle de l'électrode correspondant à l'intensité imposée.

Nous allons comparer ces résultats avec ceux que nous avons obtenus en mesurant la capacité par la même méthode de charge en imposant une impulsion brève, soit à une électrode, soumise à une polarisation continue, dont la tension a atteint la valeur stationnaire correspondant à chaque valeur de l'intensité imposée, soit à une électrode à l'équilibre dont on fait varier la tension en agissant sur les concentrations d'espèces actives. Nous avons choisi le système $Pt/H_2/H^+$ que Schuldiner a précédemment étudié par cette dernière méthode de mesure (3). Nous pouvons comparer nos résultats à ceux de cet auteur, car nous avons opéré dans les mêmes conditions : température 25°C, électrolyte H_2SO_4 1 M, tension de l'électrode comprise entre 0 et 1000 mV (E. N. H.); pour fixer la tension de l'électrode de platine entre 0 et 200 mV (E. N. H.), nous avons fait varier la pression partielle de l'hydrogène et pour fixer cette tension entre 220 et 800 mV (E. N. H.), nous avons préféré, à l'introduction d'une pression partielle d'oxygène variable (3), utiliser les systèmes redox VO^{2+}/V^{3+} et Fe^{2+}/Fe^{3+} (concentration totale des espèces égale à 10^{-3} M), qui

permettent de couvrir cette gamme de tensions avec une meilleure stabilité.

Les conditions expérimentales exigées par ce type de mesure sont particulièrement strictes.

L'électrode de platine (99,999 %) est formée d'un fil (diamètre : 1/10 de millimètre) soudé dans du verre pyrex et dont la section constitue la surface utile : cette surface est polie à la pâte de diamant 0,25 μ, lavée à l'éther, puis à l'alcool, dégraissée au mélange sulfochromique et rincée à l'eau tridistillée puis avec l'électrolyte, immédiatement avant introduction dans la cellule. La surface réelle est déterminée par étude d'une courbe de

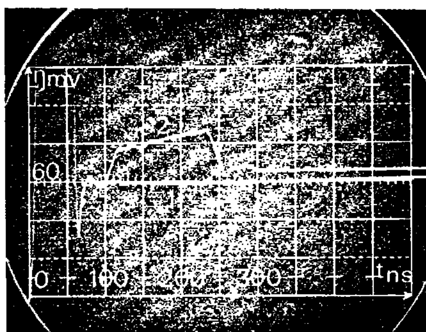


Fig. 1. — Triple impulsion galvanostatique : variations $\eta(t)$ (sans correction de chute ohmique) pour une électrode soumise :

1 : à une double impulsion galvanostatique;

2 : à une triple impulsion galvanostatique.

(Pour la mesure de C, on utilise une sensibilité et une vitesse de balayage plus grandes.)

charge anodique [(4), (5)] qui fait apparaître un coefficient de rugosité voisin de 2,5. Les solutions contenues dans une cellule de pyrex soigneusement dégraissée, sont obtenues en introduisant H_2SO_4 (« Merck suprapur ») dans de l'eau tridistillée dans du quartz en présence de $KMnO_4$; elles sont ensuite préélectrolysées pendant 72 h sur électrodes de platine-platiné de grande surface. Les gaz de barbotage sont préalablement purifiés. La teneur de l'hydrogène en impuretés ne dépasse pas 0,1 v. p. m. après passage de celui-ci à travers une membrane de palladium-argent et l'argon, de teneur initiale 99,9995 %, est désoxygéné sur un catalyseur au cuivre actif.

Pour la mesure de la capacité par triple impulsion galvanostatique, on procède de la manière suivante : on fixe la tension d'équilibre, comme indiqué précédemment, successivement à différentes valeurs; à partir de chacune de ces tensions, on fait varier la surtension de transfert η en imposant une double impulsion galvanostatique. Pour le système $Pt/H_2/H^+$, la réponse en tension de l'électrode présente un palier dès 80 à 100 ns

après application de la première impulsion; ce palier se poursuit pendant plus de 150 ns (courbe 1, *fig.* 1). La surcharge imposée sur ce palier par la troisième impulsion, dont la durée est de 100 à 150 ns, ne dépasse pas quelques millivolts (courbe 2, *fig.* 1).

Sur la figure 2 sont représentées les séries de points (▲ ▲ ▲) correspondant à chacune des valeurs suivantes de la tension d'équilibre (E. N. H.) : 0 mV (*a*), 65 mV (*b*), 145 mV (*c*), 245 mV (*d*), 535 mV (*e*), 602 mV (*f*); les mesures les plus précises ($\pm$ 1 μF) sont obtenues à partir de la tension d'équilibre 0 mV (*a*).

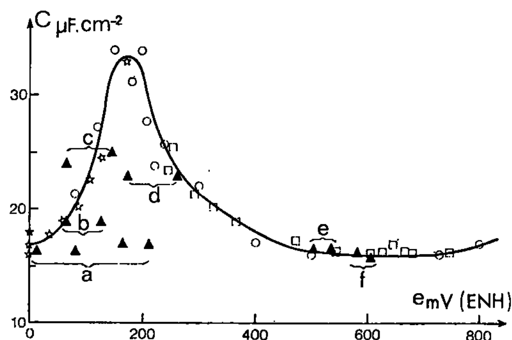


Fig. 2. — Variations de la capacité différentielle C en fonction de la tension *e* de l'électrode.

La détermination des valeurs de capacité par la méthode classique de charge nous a permis de tracer la courbe (*fig.* 2) obtenue en modifiant la tension d'équilibre de l'électrode par variation de la pression partielle de l'hydrogène (points ★★★) ou par l'intermédiaire d'un système redox (points □ □ □), et la courbe (points ○ ○ ○) obtenue en faisant varier la tension de l'électrode en régime stationnaire; ces deux courbes se confondent. Ces résultats, en accord satisfaisant avec ceux de Schuldiner [(3), (6)], mettent en évidence une valeur maximale de la capacité pour une tension de 180 mV. La précision, de part et d'autre du maximum, est de l'ordre de $\pm$ 1 μF.

On voit, sur la figure 2, que la capacité, mesurée par triple impulsion galvanostatique, a une valeur indépendante de la polarisation appliquée par double impulsion, valeur égale à celle qu'elle avait à la tension d'équilibre préalablement fixée; ce résultat montre que la structure de la double couche n'est pas modifiée par l'application d'une double impulsion galvanostatique. Donc, les valeurs des paramètres cinétiques obtenus par cette méthode correspondent à l'état d'équilibre de l'interface.

Nous constatons également que dans la région du maximum (*fig.* 2), seule une modification de la tension d'électrode, provoquée par une

méthode de polarisation stationnaire ou par une modification de la concentration d'espèces actives, entraîne une variation de la valeur de la capacité; cette variation est due à des phénomènes, probablement d'adsorption-désorption, dont la vitesse est lente comparée à celle des perturbations liées à la mesure par double impulsion galvanostatique.

(*) Séance du 8 mai 1972.

(1) J. Amosse, B. Nguyen et M. J. Barbier, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 28, 1970, App. 6-8.
(2) J. Amosse, P. Carle et M. J. Barbier, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 784-787.
(3) M. Rosen, D. R. Flinn et S. Schuldiner, *J. Electrochem. Soc.*, 116, 1969, p. 1112-1116.
(4) M. Breiter, C. A. Knorr et W. Wolkl, *Z. Electrochem.*, 59, 1955, p. 681.
(5) S. Schuldiner et T. B. Warner, *J. Electrochem. Soc.*, 112, 1965, p. 212-217.
(6) D. Flinn, M. Rosen et S. Schuldiner, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 36, 1971, p. 454-463.

E. N. S. d'Électrochimie
et d'Électrométallurgie
de Grenoble,
Domaine Universitaire,
38-*Saint-Martin-d'Hères, Isère,*

CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE. — *Variation des grandeurs thermodynamiques de solution des alcanes normaux dans le squalane, en fonction de la température et de leur nombre d'atomes de carbone.* Note (*) de MM. **Moulay-Hassane Guermouche** et **Jean-Maurice Vergnaud**, présentée par M. Gaston Charlot.

La loi de variation du coefficient d'activité des alcanes normaux en solution dans le squalane a été déterminée en chromatographie en phase gazeuse, en fonction du nombre d'atomes de carbone des alcanes et de la température. Le temps de rétention du soluté en solution idéale a été calculé en utilisant la relation de Theisen et les grandeurs thermodynamiques de vaporisation connues. Le temps de rétention du soluté en solution réelle a été mesuré, en maintenant la pression du gaz vecteur constante. La loi de variation du coefficient d'activité avec la température a permis de calculer pour les différents alcanes les grandeurs thermodynamiques de solution. La loi de variation du coefficient d'activité avec le nombre d'atomes de carbone a permis de déterminer que la solution devient idéale lorsque ce nombre devient égal à 33 environ, à toute température.

Comme nous l'avions indiqué précédemment ([1]), le coefficient d'activité γ_∞ d'un soluté en solution infiniment diluée dans le solvant, peut être déterminé avec la chromatographie en phase gazeuse, en utilisant la relation

$$(1)\qquad \gamma_\infty = \frac{(t_r - t_g)_{\text{idéal}}}{(t_r - t_g)_{\text{réel}}},$$

dans laquelle : $(t_r - t_g)_{\text{idéal}}$ est le temps de rétention corrigé du soluté en solution idéale, $(t_r - t_g)_{\text{réel}}$ est le temps de rétention corrigé obtenu en chromatographie.

Le temps de rétention corrigé des alcanes normaux en solution réelle ([1]) peut être représenté sous la forme

$$(2)\qquad (t_r - t_g)_{\text{réel}} = \exp(\mathrm{A}\,n + \mathrm{B})$$

dans un très large domaine du nombre d'atomes de carbone n des alcanes, A et B étant des constantes fonction de la seule température.

En utilisant la relation de Theisen ([2]), nous avons déterminé ([3]) le temps de rétention du soluté en solution idéale :

$$(3)\qquad (t_r - t_g)_{\text{idéal}} = t_g \frac{\mathrm{N}_l}{\mathrm{N}_g} \exp\left(-\frac{\Delta \mathrm{S}_v^0}{\mathrm{R}}\right) \exp\left[\Delta \mathrm{H}_{v_{\mathrm{T}_e}}^0 \left(\frac{\mathrm{T}_e - \mathrm{T}}{\mathrm{T}_c - \mathrm{T}_e}\right)^{0,38}\right],$$

t_g étant le temps de rétention de l'air à la température T;

N_l le nombre de moles de solvant situé dans la colonne;

N_g le nombre de moles de gaz vecteur situé dans la colonne à la pression atmosphérique et à la température T;

$\Delta \mathrm{S}_v^0$ l'entropie standard de vaporisation du soluté à la température T;

$\Delta H^0_{vT_e}$ l'enthalpie standard de vaporisation du soluté à sa température d'ébullition normal T_e;

T_c la température critique du soluté.

Les trois premières relations permettent ainsi de déterminer la loi de variation du coefficient d'activité avec la température T et le nombre d'atomes de carbone n des alcanes

$$\text{(4)} \qquad \operatorname{Log}_e \gamma_\infty = \operatorname{Log}_e t_g \frac{N_l}{N_g} - \left(\frac{\Delta S^0_v}{R} + A\,n + B\right) + \frac{\Delta H^0_{vT_e}}{RT}\left(\frac{T_c - T}{T_e - T_c}\right)^{0,38}.$$

Représentons l'enthalpie libre standard de vaporisation d'excès ΔG^0 excès sous la forme

$$\text{(5)} \qquad \Delta G^0_{\text{excès}} = \Delta G^0_v - G^0_{\text{sol}},$$

ΔG^0_{sol} étant l'enthalpie libre standard de vaporisation du soluté situé dans la solution.

L'enthalpie libre standard de vaporisation d'excès $\Delta G^0_{\text{excès}}$ peut être calculée à la température T avec la relation classique

$$\text{(6)} \qquad \Delta G^0_{\text{excès}} = RT \operatorname{Log}_e \gamma_\infty.$$

En utilisant l'équation de Gibbs-Helmoltz, on obtient la valeur de l'enthalpie standard de vaporisation d'excès $\Delta H^0_{\text{excès}}$ à la température T :

$$\text{(7)} \qquad \Delta H^0_{\text{excès}} = - RT^2 \frac{d \operatorname{Log}_e \gamma_\infty}{dT}.$$

La valeur de l'entropie standard de vaporisation d'excès est évidemment égale à la température T à

$$\text{(8)} \qquad \Delta S^0_{\text{excès}} = \frac{\Delta H^0_{\text{excès}} - \Delta G^0_{\text{excès}}}{T}.$$

Résultats expérimentaux. — Le solvant est le squalane, c'est-à-dire le 2.6.10.15.19.23-hexaméthyl-tétracosane. Le pourcentage de squalane est de 10 % et $N_l = 40{,}4.10^{-4}$ moles.

Le gaz vecteur est l'hélium, et l'on travaille aux différentes températures en maintenant constantes les valeurs de la pression à l'entrée P_e et à la sortie P_s de la colonne.

Ainsi, N_g est inversement proportionnel à la température absolue de la colonne, et à 60°C, il est égal à $8{,}05.10^{-4}$ moles.

Le temps de rétention du gaz vecteur t_g, égal à

$$\text{(9)} \qquad t_g = \frac{4\,L^2\,\eta}{3\,K}\,\frac{P_e^3 - P_s^3}{(P_e^2 - P_s^2)^2}$$

est proportionnel à la viscosité du gaz vecteur η; L et K étant respectivement la longueur et la perméabilité de la colonne.

Nous avons trouvé expérimentalement que le temps de rétention du gaz vecteur t_g est proportionnel à la température absolue affectée de la puissance 0,4, ce que confirme d'ailleurs les résultats de la théorie cinétique des gaz parfaits. A 60°C, $t_g = 41{,}5$ s. La longueur de la colonne est de 2 m et le diamètre intérieur 4 mm. Le support est la celite P. A. W. 60.80 mesh.

En utilisant les grandeurs expérimentales citées dans la littérature [2], on a pu définir ΔH^0_v et ΔS^0_v, ainsi que T_e et T_c des alcanes normaux, par des relations en fonction de la température T et du nombre d'atomes de carbone n :

$$\begin{aligned}
\Delta H^0_v &= 3\,340 + 605\,n,\\
\Delta S^0_v &= 26{,}7 + 1{,}6\,n - 0{,}045\,T,\\
T_e &= 65{,}8 + 61{,}5\,n - 3{,}10\,n + 0{,}091\,n^3 - 0{,}00103\,n^4,\\
T_c &= 130{,}7 + 91\,n - 0{,}0584\,n^2 + 0{,}1929\,n^3 - 0{,}00238\,n^4.
\end{aligned}$$

Les valeurs expérimentales du temps de rétention des alcanes compris entre le pentane et le décane nous ont permis de calculer les termes A et B définis dans la relation (2) :

$$A\,n + B = (0{,}88 - 14{,}5.10^{-4}\,T)\,n + 0{,}07.$$

Plusieurs résultats partiels sont regroupés dans des tableaux pour les alcanes normaux compris entre C_5 et C_9 et l'on a calculé avec l'équation (4) la valeur de n pour laquelle le coefficient d'activité est égal à 1.

TABLEAU I

Valeur des coefficients d'activité [équation (4)]

T (K)	C_5	C_6	C_7	C_8	C_9	C_n
333.......	0,704	0,722	0,736	0,756	0,782	1 n = 32
363.......	0,70	0,717	0,735	0,74	0,778	1 n = 33,5
393.......	0,63	0,70	0,72	0,73	0,755	1 n = 33
423.......	0,48	0,64	0,615	0,675	0,68	1 n = 33,8

TABLEAU II

Valeurs de $\Delta G^0_{\text{excès}}$ [(équation (6)] (cal/mole)

T (K)	C_5	C_6	C_7	C_8	C_9
333.......	—233	—217	—204	—186	—164
363.......	—261	—241	—223	—209	—183
393.......	—359	—275	—256	—241	—222
423.......	—615	—378	—372	—333	—328

TABLEAU III

Valeurs de $\Delta H^{0}_{\text{excès}}$ (cal/mole)

T (K)	C_5	C_6	C_7	C_8
333.............	3 843	3 190	2 740	2 350
363.............	4 606	3 820	3 260	2 775
393.............	5 950	4 580	3 890	3 315
423.............	9 033	5 820	5 060	4 195

TABLEAU IV

Valeur de $\Delta S^{0}_{\text{excès}}$ (cal/mole/K)

T (K)	C_5	C_6	C_7	C_8
333...............	12,2	10,2	8,8	7,5
363...............	13,4	11,2	9,9	8,2
393...............	16	12,3	10,5	9
423...............	22,8	14,7	12,8	10,7

Les valeurs des coefficients d'activité sont sensiblement égales à celles obtenues récemment par d'autres auteurs, utilisant une méthode différente avec la relation d'Antoine ([5]), et situées dans le domaine de température compris entre 70 et 85°C.

(*) Séance du 15 mai 1972.

([1]) M. H. GUERMOUCHE et J. M. VERGNAUD, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 866.
([2]) D. J. GRAUE, V. BERRY et D. M. SAGE, *Hydroc. Process*, 45 (6), 1966, p. 196.
([3]) G. N. LEWIS et M. RANDALL, *Thermodynamics*, Mc Graw-Hill Company, 1961, p. 392.
([4]) M. M. GUERMOUCHE et J. M. VERGNAUD, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 275.
([5]) Y. B. TEWARI, D. E. MARTIRE et J. P. SHERIDAN, *J. Phys. Chem.*, 74 (11), 1870, p. 2345.

M.-H. G. :
Département de Chimie,
Faculté des Sciences,
2, rue Didouche-Mourad,
Alger, Algérie;
J.-M. V. :
U. E. R. de Sciences,
Université de Saint-Étienne,
23, rue du Docteur-Paul-Michelon,
42-Saint-Étienne, Loire.

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline de la forme I du complexe-1.1 benzophénone-diphénylamine.* Note (*) de MM. CLAUDE BRASSY et JEAN-PAUL MORNON, présentée par M. Jean Wyart.

Le complexe-1.1 benzophénonc-diphénylamine étudié cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace P $2_1/c$. Les intensités des réflexions ont été enregistrées photographiquement et la structure a été résolue par méthode directe. Les molécules de cétone et d'amine sont liées deux à deux par une liaison hydrogène de longueur normale.

Le complexe-1.1 benzophénonc-diphénylamine de formule $(C_6H_5)_2CO$, $HN(C_6H_5)_2$ a été mis en évidence par analyse thermique par M. Giua et F. Cherchi [1]. Plus tard, H. Howard Lee et J. C. Warner [2] reprirent cette analyse thermique, déterminèrent avec plus de précision les températures de fusion des mélanges et mirent en évidence deux formes cristallines de composition 1.1, l'une I fondant à 40,2°C et l'autre II fondant à 30,8°C. R. Candel-Vila [3] fit une étude goniométrique de la forme I et déduisit de celle-ci le système, le rapport des paramètres et l'angle β. Aucune étude radiocristallographique n'a été entreprise, à notre connaissance, sur ce complexe.

Les cristaux, jaunes, octaédriques, ont été préparés en refroidissant un mélange équimoléculaire fondu de benzophénone et de diphénylamine. Les cristaux obtenus se subliment assez rapidement et sont parfois sensibles au rayonnement X. Les paramètres et le groupe de symétrie ont été obtenus à partir de clichés de cristal tournant et de Weissenberg. Le système est monoclinique, le groupe d'espace est P $2_1/c$ avec les paramètres :

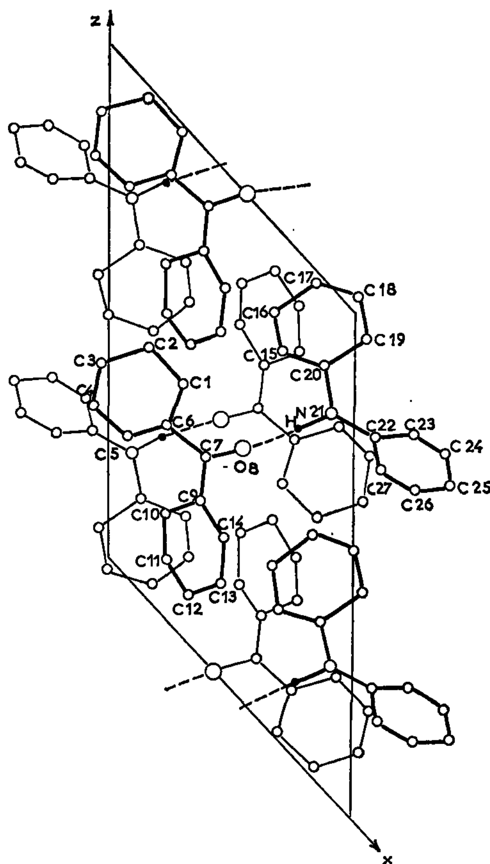
$$a = 10,56 \pm 0,02\ \text{Å}, \quad b = 18,31 \pm 0,04\ \text{Å}, \quad c = 14,36 \pm 0,03\ \text{Å}, \quad \beta = 137,03 \pm 0,04°.$$

(Cette dernière valeur est fournie par les résultats de l'étude goniométrique.)

$$Z = 4; \quad V = 1892 \pm 12\ \text{Å}^3, \quad \mu = 5,7\ \text{cm}^{-1} \text{ pour Cu } K_\alpha, \quad dm = 1,214 \pm 0,002, \quad dc = 1,21 \pm 0,01.$$

Les réflexions ont été enregistrées sur chambre de Weissenberg avec le rayonnement CuK_α. Deux séries de mesures ont été effectuées, l'une à l'aide d'un densitomètre pour les films intégrés, l'autre à l'aide d'une échelle visuelle pour les films non intégrés. L'absorption a été négligée. Les facteurs de structure normalisés ont été calculés pour 3 750 réflexions indépendantes, la répartition des E est celle d'une structure centrosymétrique. Par méthode directe, à l'aide du programme CENSYM, il a

été possible d'attribuer un signe à 390 | E | parmi les 415 | E | > 1,5. Une série de Fourier à trois dimensions calculée à partir des 390 E a permis de déterminer les coordonnées des atomes de carbone, d'azote et d'oxygène. Des cycles d'affinement ont été effectués sur les facteurs d'échelle des différentes strates, les coordonnées atomiques et les coeffi-



Projection de la structure selon l'axe *b*.

cients isotropes puis anisotropes d'agitation thermique des atomes. Le facteur R conventionnel obtenu à ce stade est de 13 % pour 2100 réflexions. Le tableau regroupe les paramètres atomiques obtenus à l'issue de l'affinement où les atomes sont supposés s'agiter isotropiquement.

La détermination de la position des atomes d'hydrogène est actuellement en cours à partir de série-différences.

La structure est constituée par l'assemblage de complexes


$$(C_6H_5)_2CO \ldots HN(C_6H_5)_2$$

Tableau des coordonnées atomiques et des coefficients isotropes d'agitation thermique (R = 17 %).

	x	y	z	B (Å²)
C_1..........	0,286	0,083	0,498	4,7
C_2..........	0,147	0,094	0,488	6,0
C_3..........	—0,035	0,111	0,362	5,6
C_4..........	—0,075	0,115	0,247	4,6
C_5..........	0,062	0,103	0,255	3,6
C_6..........	0,246	0,087	0,384	3,6
C_7..........	0,403	0,081	0,403	3,4
O_8..........	0,559	0,098	0,509	5,4
C_9..........	0,373	0,058	0,292	3,1
C_{10}.........	0,245	0,002	0,203	3,2
C_{11}.........	0,230	—0,021	0,104	4,0
C_{12}.........	0,324	0,014	0,088	5,6
C_{13}.........	0,450	0,069	0,174	5,6
C_{14}.........	0,478	0,090	0,278	4,7
C_{15}.........	0,699	0,206	0,768	3,6
C_{16}.........	0,669	0,232	0,841	4,9
C_{17}.........	0,818	0,245	0,978	4,7
C_{18}.........	1,000	0,233	1,046	4,4
C_{19}.........	1,034	0,206	0,975	3,6
C_{20}.........	0,884	0,194	0,837	3,0
N_{21}.........	0,902	0,166	0,758	3,5
C_{22}.........	1,071	0,155	0,801	3,1
C_{23}.........	1,218	0,207	0,883	3,3
C_{24}.........	1,383	0,194	0,921	4,2
C_{25}.........	1,393	0,133	0,872	4,6
C_{26}.........	1,251	0,083	0,792	4,5
C_{27}.........	1,088	0,094	0,754	4,1

en contact de Van der Waals. Les distances intermoléculaires et les angles de valence sont normaux ainsi que la longueur de la liaison hydrogène NH...O.

Les résultats définitifs seront publiés ultérieurement, l'étude de la forme II sera tentée.

(*) Séance du 3 mai 1972.

(1) M. Giua et F. Cherchi, *Gazz. Chim. Ital.*, 49, 1919, p. 264.
(2) H. Howard Lee et J. C. Warner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1935, p. 209.
(3) R. Candel-Vila, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 70, 1947, p. 206.

Laboratoire de Chimie structurale,
Unité d'Enseignement et de Recherche
des Sciences fondamentales et appliquées,
40, *avenue du Recteur-Pineau,*
86-*Poitiers, Vienne*
et
Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie
associé au C. N. R. S.,
Université de Paris VI,
Tour 16,
9, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris*, 5e.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une phase de formule*


(CeS) As_{1-x} $(0 \leq x \leq 0,50)$

du système Ce-S-As. Note (*) de MM. **René Céolin**, **Parviz Khodadad** et **Gérard Sfez**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs montrent, sur la ligne As-CeS du diagramme Ce-As-S, l'existence d'une solution solide de formule (CeS) $As_{1-x}\square_x$ $(0 \leq x \leq 0,5)$. Elle est monoclinique et de paramètres pratiquement constants : $a = 4,047$ Å, $b = 5,616$ Å, $c = 17,450$ Å, $\gamma = 135,85°$.

Lorsque la température augmente, la composition (CeS) As libère une quantité croissante d'arsenic. Parallèlement, une diminution régulière de la densité est observée, que nous rattachons à une apparition de lacunes sur les sites de l'arsenic.

Le présent travail porte sur l'étude polythermique de la ligne As-CeS du triangle Ce-As-S. Sur cette ligne, l'existence d'un composé nouveau (CeS) As_{1-x} a été mentionnée dans une Note précédente [1] où nous avons fait état des données bibliographiques récentes sur des sujets voisins.

Préparations. — Les matières premières utilisées sont le sous-sulfure de cérium CeS fraîchement préparé et l'arsenic purifié par sublimation. Les préparations sont réalisées par mélange, en proportions variables, de matières premières disposées en tubes de silice que l'on vide d'air avant de sceller. Les tubes scellés sont portés plusieurs semaines à des températures comprises entre 400 et 800°C, puis, éventuellement, 1 h à 1200°C.

Une étude radiocristallographique préalable des poudres obtenues nous a révélé l'existence d'une phase possédant un diagramme Debye et Scherrer de type nouveau. Nous avons pu obtenir des monocristaux de cette phase à partir de la composition (CeS) $As_{0,5}$, chauffée à 800°C en présence de CeI_3 comme fondant. Ces cristaux se présentent sous forme de lamelles d'aspect métallique mêlées à CeSI et du sulfure d'arsenic. Ces derniers sont éliminés par une attaque chlorhydrique qui n'altère pas les cristaux du produit.

Les cristaux obtenus ont pour composition (CeS) As ainsi que l'a révélée l'étude structurale menée par G. Sfez [2]. Si l'on se reporte à la figure 1, il peut paraître contradictoire d'obtenir (CeS) As à 800°C. Nous pensons que la pression régnant à l'intérieur du tube, grâce aux composés précités, stabilise CeSAs à cette température.

Les résultats de nos observations sont résumés sur la figure 1 : Le domaine (I) est celui de la solution solide (CeS) As_{1-x}. Deux phases coexistent dans les domaines (II) et (III) : l'arsenic et la phase (CeS) As_{1-x};

dans le domaine (II), l'arsenic est solide et la phase conjuguée possède la composition (CeS) As; dans le domaine (III), l'arsenic se présente sous l'état vapeur et la phase CeSAs évolue progressivement jusqu'à la composition (CeS) $As_{0,5}$ dans l'intervalle de température 430-1200°C (± 50°C).

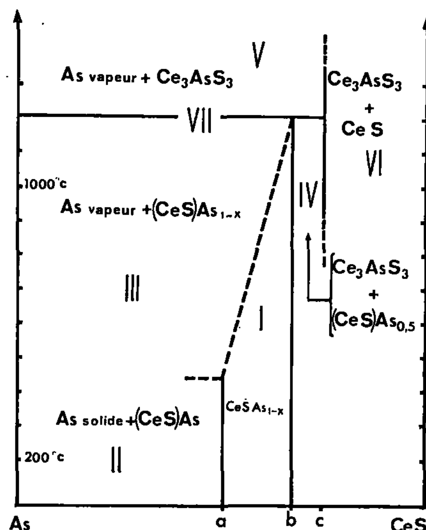


Fig. 1. — Section polythermique As-CeS du système Ce-As-S.

Dans le domaine (IV), la phase (CeS) As_{1-x}, de composition (CeS) $As_{0,5}$, est accompagnée d'une phase Ce_3AsS_3 appartenant à un domaine de solution solide du type Th_3P_4 [1]. L'acide chlorhydrique concentré attaque cette dernière et laisse subsister la phase (CeS) As_{1-x} à l'état pur.

Dans les domaines (V) et (VI), nous n'observons plus la phase (CeS) As_{1-x}, mais la phase Ce_3AsS_3. Celle-ci est conjuguée, dans le domaine (V), à de l'arsenic vapeur, et dans le domaine (VI), à CeS.

TABLEAU

Équilibres observés pour la composition (CeS) As *à différentes températures*

Température de recuit en tubes scellés (°C)	Phases observées [ramenées à une mole de (CeS) As]
430 ± 50	(CeS) As
550 ± 50	(CeS) $As_{0,86}$ + 0,14 As vapeur
700 ± 50	(CeS) $As_{0,7}$ + 0,30 As vapeur
1200 ± 50	(CeS) $As_{0,5}$ + 0,50 As vapeur
1300 ± 50	0,33 (Ce_3AsS_3) (type Th_3P_4) + 0,66 As vapeur

L'horizontale d'invariance à 1200°C [domaine (VII)] correspond à l'équilibre triphasé réversible :



$$(CeS)\,As_{0,5}\ \text{solide} \rightleftharpoons 0,33\ Ce_3AsS_3 + 0,17\ As\ \text{vapeur.}$$

La ligne séparant les domaines (I) et (III) a été établie de la façon suivante :

Une grande quantité de produit, de composition (CeS) As, a été préparée par recuit prolongé (2 mois) à 430°C (± 50°C).

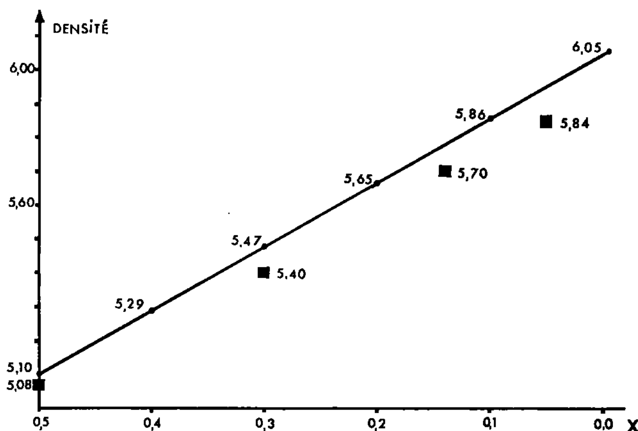


Fig. 2. — Densités de la phase (CeS) As_{1-x} en fonction de x.
● valeurs calculées; ■ valeurs mesurées.

Nous avons ensuite réparti ce produit dans différents tubes scellés; chaque tube a été porté un mois à une température précise (entre 500 et 900°C) et trempé à la fin de ce traitement. Ceci nous a permis de déterminer, en fonction de la température, la nature et les proportions des deux phases en présence à l'équilibre. Le tableau résume nos observations.

A partir de 450°C, nous assistons à une libération d'arsenic qui va croissant jusqu'à 1200°C; la seconde phase ((CeS) As_{1-x}) possède toujours le même diagramme Debye et Scherrer. A 1300°C, nous n'observons plus (CeS) As_{1-x}, mais la phase Ce_3AsS_3 [1]. L'excès d'arsenic forme quelques gros amas cristallins très nettement séparés du reste; ceci permet d'en déterminer la quantité avec une bonne précision (à 5 % près).

Une analyse thermogravimétrique de la composition (CeS) $As_{0,7}$ a confirmé ces résultats. Cependant, le fait d'opérer sous vide entretenu abaisse les températures mentionnées *au tableau d'une centaine de degrés.*

L'étude structurale des monocristaux CeSAs a été réalisée par G. Sfez [2]. Nous en retiendrons que le réseau est monoclinique ($a = 4,047$ Å,

$b = 5{,}616$ Å, $c = 17{,}450$ Å, $\gamma = 135{,}85°$); le groupe spatial est $P\,2_1/b$. La maille élémentaire renferme quatre unités formulaires (CeS) As.

Les clichés de diffraction, obtenus en chambre de Guinier-Lenné, montrent que ces paramètres restent pratiquement inchangés à l'intérieur du domaine d'homogénéité que nous décrivons. La variation des paramètres n'excède pas l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales de mesure.

La mesure des densités des différents termes de la solution solide, en fonction de la teneur en arsenic, et leur comparaison avec les densités calculées en supposant le volume de la maille élémentaire constant pour tous les termes (*fig.* 2), corrobore nos observations et nous permet de conclure que le domaine d'homogénéité évolue, de (CeS) As à (CeS) $As_{0,5}$, par apparition de lacunes sur les sites réservés à l'arsenic.

Signalons que des mesures d'intensité des pics de diffraction ont été effectuées par enregistrement. Nous n'avons pu déceler de variation sensible dans les intensités de plans homologues entre les termes extrêmes du domaine. Là encore, la variation semble être de l'ordre de grandeur des erreurs de mesure.

Nous étendons actuellement ce travail aux autres éléments de la série des lanthanides.

(*) Séance du 8 mai 1972.

(1) R. CÉOLIN et P. KHODADAD, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1769.
(2) G. SFEZ, *Thèse de 3e cycle*, Paris, 22 décembre 1971.

Laboratoire de Chimie minérale,
Faculté des Sciences pharmaceutiques et biologiques
de l'Université Paris-Sud
et
Laboratoire de Physique,
Faculté des Sciences pharmaceutiques et biologiques
de l'Université Paris-Luxembourg,
4, avenue de l'Observatoire,
75-Paris, 6e.

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et étude radiocristallographique de quelques sulfates doubles anhydres d'argent* $AgM^{III}(SO_4)_2$ *et* $Ag_3M^{III}(SO_4)_3$. Note (*) de MM. René Perret et Pierre Couchot, présentée par M. Louis Néel.

Par synthèse thermique directe, le sulfate d'argent forme, avec les sulfates de métaux trivalents, deux séries distinctes de sulfates doubles anhydres. Les composés $AgM^{III}(SO_4)_2$ cristallisent dans le système monoclinique et sont isotypes des aluns anhydres de sodium correspondants. Les composés $Ag_3M^{III}(SO_4)_3$ possèdent le même type de maille rhomboédrique que les sulfates doubles $Na_3M^{III}(SO_4)_3$.

Les sulfates doubles d'argent ne semblent pas avoir encore fait l'objet d'études cristallochimiques particulières. Dans le présent travail, nous nous sommes limités au cas des sels doubles anhydres formés par le sulfate d'argent avec quelques sulfates de métaux trivalents.

Comme les composés de sodium envisagés précédemment (1), les sulfates doubles d'argent ont été préparés par synthèse thermique directe. Les échantillons pulvérisés, mis en ampoules scellées sous vide, sont maintenus à 280°C pendant 3 jours pour les composés de vanadium, 350°C pendant 36 h pour ceux du rhodium et 400-450°C pendant une vingtaine d'heures dans les autres cas.

L'analyse par diffraction X des différentes séries de mélanges étudiés nous a permis de caractériser deux types distincts de sulfates doubles anhydres, correspondant aux formules chimiques $AgM^{III}(SO_4)_2$ et $Ag_3M^{III}(SO_4)_3$ pour M^{III} = Ga, Cr, V, Fe, Rh. Toutefois, nous n'avons pas pu mettre en évidence l'apparition de phases nouvelles dans le cas des mélanges sulfate d'argent-sulfate d'aluminium.

TABLEAU I

($Z = 2$; groupe spatial C 2/m)

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β	V (Å³)
$NaGa(SO_4)_2$	$7,92_0$	$5,10_2$	$7,13_5$	92°32′	288
$AgGa(SO_4)_2$	$7,96_2$	$5,09_2$	$7,28_3$	92 42	295
$NaCr(SO_4)_2$	$7,95_6$	$5,11_2$	$7,10_9$	92 18	288
$AgCr(SO_4)_2$	$7,99_7$	$5,11_4$	$7,26_6$	92 18	297
$NaV(SO_4)_2$	$8,01_4$	$5,16_3$	$7,14_4$	91 53	295
$AgV(SO_4)_2$	$8,07_8$	$5,15_7$	$7,29_6$	91 40	304
$NaFe(SO_4)_2$	$8,02_2$	$5,14_3$	$7,18_1$	92 12	296
$AgFe(SO_4)_2$	$8,08_6$	$5,14_8$	$7,29_0$	91 45	303
$NaRh(SO_4)_2$	$7,92_1$	$5,12_7$	$7,13_4$	92 50	289
$AgRh(SO_4)_2$	$7,94_6$	$5,12_3$	$7,29_0$	93 56	296

TABLEAU II

ν (cm^{-1})

	ν_2			ν_4			
$NaGa(SO_4)_2$...	457 mF	–	494 mF	600 TF	616 f	650 f	695 TF
$AgGa(SO_4)_2$...	452 mF	–	492 mF	595 TF	605 ept	–	692 F
$NaCr(SO_4)_2$...	450 mF	465 F	495 F	599 TF	624 f	656 f	706 F
$AgCr(SO_4)_2$...	447 F	≃460 ept	490 mF	593 TF	617 f	–	700 TF
$NaV(SO_4)_2$....	440 mF	460 mF	490 F	597 TF	623 mF	646 mF	699 TF
$AgV(SO_4)_2$....	435 mF	455 mF	484 mF	593 TF	619 f	–	693 TF
$NaFe(SO_4)_2$...	451 F	–	475 F	594 TF	616 mF	–	683 TF
$AgFe(SO_4)_2$...	445 mF	–	467 mF	591 TF	608 f	–	676 TF
$NaRh(SO_4)_2$...	460 F	–	≃520 F	≃600 TF	–	–	≃720 TF
$AgRh(SO_4)_2$...	450 f	–	≃520 F	≃600 F	–	–	720 F
SO_4^{--} (Td).....	$\nu_2 = 451$ (R)			$\nu_4 = 613$ (I, R)			

	ν_3			
$NaGa(SO_4)_2$...	≃1030 TF	–	≃1110 TF	≃1260 TF
$AgGa(SO_4)_2$...	≃1020 TF	–	≃1115 TF	≃1260 TF
$NaCr(SO_4)_2$...	≃1020 TF	≃1035 TF	≃1110 TF	≃1270 TF
$AgCr(SO_4)_2$...	≃1010 TF	–	≃1100 TF	≃1245 TF
$NaV(SO_4)_2$....	≃1015 TF	–	≃1080 TF	≃1260 TF
$AgV(SO_4)_2$....	≃1010 TF	–	≃1090 TF	≃1240 TF
$NaFe(SO_4)_2$...	≃1015 TF	–	≃1080 TF	≃1250 TF
$AgFe(SO_4)_2$...	≃1010 TF	–	≃1080 TF	≃1230 TF
$NaRh(SO_4)_2$...	≃ 980 TF	–	≃1080 TF	≃1270 TF
$AgRh(SO_4)_2$...	966 TF	–	≃1065 TF	≃1260 TF
SO_4^{--} (Td).....	$\nu_1 = 981$ (R) et $\nu_3 = 1104$ (I, R)			

f : faible; mF : moyennement forte; F : forte; TF : très forte; ept : épaulement; I : visible en infrarouge; R : visible en Raman.

SULFATES DOUBLES $AgM^{III}(SO_4)_2$. — Les diffractogrammes de poudre des sulfates doubles de ce type ont pu être indexés par comparaison avec ceux des aluns anhydres de sodium qui leur correspondent ([1]). Tous ces composés cristallisent dans le système monoclinique, groupe d'espace C_{2h}^3-C $2/m$, Z = 2. Dans le tableau I, nous avons rassemblé les paramètres cristallins des deux séries de sulfates doubles de sodium et d'argent. Dans la substitution du sodium à l'argent, le paramètre c subit seul une augmentation systématique notable qui paraît liée aux dimensions des rayons ioniques de Na^+ (0,98 Å) et Ag^+ (1,12 Å); la variation des autres paramètres reste beaucoup plus faible. Comme nous l'avons déjà signalé ([1]), ces modifications sont conformes aux propriétés structurales des aluns anhydres monocliniques ([2]). La structure de la maille paraît donc conservée.

TABLEAU III

	Maille hexagonale (Z = 6)				Maille rhomboédrique (Z = 2)		
	a (Å)	*c* (Å)	*c*/*a*	V (Å^3)	*l* (Å)	α	V (Å^3)
$Na_3Ga(SO_4)_3$	$13{,}41_3$	$8{,}98_2$	$0{,}66_9$	1399	$8{,}30_2$	107°46′	466
$Ag_3Ga(SO_4)_3$	$13{,}75_0$	$8{,}75_1$	$0{,}63_6$	1433	$8{,}45_8$	108 45	478
$Na_3Cr(SO_4)_3$	$13{,}39_0$	$9{,}01_6$	$0{,}67_3$	1400	$8{,}29_4$	107 38	467
$Ag_3Cr(SO_4)_3$	$13{,}73_2$	$8{,}80_7$	$0{,}64_1$	1438	$8{,}45_4$	108 36	479
$Na_3V(SO_4)_3$	$13{,}42_5$	$9{,}10_2$	$0{,}67_8$	1421	$8{,}32_3$	107 30	474
$Ag_3V(SO_4)_3$	$13{,}69_0$	$9{,}01_2$	$0{,}65_8$	1464	$8{,}45_8$	108 06	488
$Na_3Fe(SO_4)_3$	$13{,}40_6$	$9{,}05_6$	$0{,}67_5$	1409	$8{,}30_8$	107 34	470
$Ag_3Fe(SO_4)_3$	$13{,}66_0$	$9{,}07_7$	$0{,}66_4$	1467	$8{,}44_7$	107 55	489
$Na_3Rh(SO_4)_3$	$13{,}64_0$	$8{,}60_4$	$0{,}63_1$	1386	$8{,}38_1$	109 56	462
$Ag_3Rh(SO_4)_3$	$13{,}84_0$	$8{,}62_4$	$0{,}62_3$	1431	$8{,}49_2$	109 10	477

La comparaison des spectres infrarouges des deux séries de sulfates doubles de sodium et d'argent, dans la région où se trouvent les bandes fondamentales de l'ion sulfate, semble confirmer ce fait : pour un même cation trivalent, les positions et les intensités des bandes d'adsorption varient très peu en passant du sodium à l'argent (tableau II).

Les sulfates doubles d'argent $AgM^{III}(SO_4)_2$ appartiennent donc à la famille des « aluns anhydres » monocliniques, qui groupe déjà $KFe(SO_4)_2$ [(2), (3), (4)], $KV(SO_4)_2$ (5), $KSc(SO_4)_2$ [(6), (7)] ainsi que les composés $NaM^{III}(SO_4)_2$ [(7), (8)].

SULFATES DOUBLES $Ag_3M^{III}(SO_4)_3$. — Seul, $Ag_3Fe(SO_4)_3$ a pu être obtenu à l'état pur. Les échantillons des autres composés possèdent des diffractogrammes qui, en plus de $Ag_3M^{III}(SO_4)_3$, indiquent la présence de Ag_2SO_4 et $AgM^{III}(SO_4)_2$, ces deux dernières impuretés étant en faible proportion la plupart du temps.

Les diffractogrammes des sulfates doubles $Ag_3M^{III}(SO_4)_3$ ont pu être indexés, par analogie, à partir de ceux de $Na_3M^{III}(SO_4)_3$ (9). Ces composés appartiennent au système rhomboédrique et semblent posséder une maille d'un type voisin de celle de $K_3Cr(SO_4)_3$, groupe spacial $R\,3$ ou $R\,\bar{3}$, $Z = 2$ (10). Les paramètres cristallins des deux séries $Na_3M^{III}(SO_4)_3$ et $Ag_3M^{III}(SO_4)_3$ sont groupés dans le tableau III. Malgré ces similitudes, leurs spectres infrarouges présentent des différences systématiques notables qui ne permettent pas de proposer une identité structurale des composés de sodium et d'argent.

Le sulfate d'argent est donc susceptible de former, avec les sulfates de métaux trivalents, des sulfates doubles anhydres dont les propriétés

semblent voisines de celles des sulfates doubles de sodium correspondants. Ces résultats laissent prévoir l'existence probable d'autres sulfates doubles d'argent.

(*) Séance du 8 mai 1972.

([1]) R. PERRET et P. COUCHOT, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 366.
([2]) E. J. GRAEBER et A. ROCENZNEIG, *Amer. Mineral.*, 56, 1971, p. 1917.
([3]) C. O. HUTTON, *Amer. Minéral.*, 44, 1959, p. 1105.
([4]) J. BERNARD et P. COUCHOT, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 209.
([5]) R. PERRET, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 94, 1971, p. 84.
([6]) R. PERRET, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 93, 1970, p. 493.
([7]) P. COUCHOT, F. NGUYEN MINH HOANG et R. PERRET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 360.
([8]) G. PANNETIER, J. M. MANOLI et P. HERPIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 485.
([9]) J. BERNARD, P. COUCHOT et F. THÉOBALD, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 270.
([10]) H. SAALFELD et M. SCHOLZE, *Naturwissenschaften*, 48, 1961, 596.

R. P. :
Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, 21-Dijon, Côte-d'Or;
P. C. :
Laboratoire de Chimie physique, Faculté des Sciences, 32, rue Mégevand, 25-Besançon, Doubs.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur quelques tantalates et oxyfluorotantalates de lithium*. Note (*) de MM. **Michel Pouchard** et **Jean-Pierre Chaminade**, présentée par M. Henri Moureu.

L'étude du système pseudo-quaternaire tantale + V-lithium-oxygène-fluor permet de mettre en évidence deux variétés allotropiques pour le tantalate de lithium $LiTa_3O_8$; leur type structural a été précisé. La phase haute température forme avec l'oxyfluorure Ta_3O_7F une solution solide $Li_xTa_3O_{7+x}F_{1-x}$ sans lacune de miscibilité, dont l'évolution avec x a été étudiée.

Les travaux récents relatifs aux tantalates de lithium pauvres en alcalin sont contradictoires. Selon A. Reisman, le tantalate $LiTa_3O_8$ est l'unique phase décelable entre les compositions $LiTaO_3$ et Ta_2O_5 ([1]). En revanche, d'après C. D. Whiston et A. J. Smith ([2]), les seuls tantalates susceptibles de se former dans ce domaine de composition sont $Li_2Ta_4O_{11}$ et $Li_2Ta_8O_{21}$. Aucune donnée cristallographique n'est proposée pour ces phases.

Dans le cadre d'une étude plus générale du système pseudo-quaternaire Ta + V-Li-O-F, nous avons repris l'étude des tantalates de lithium riches en tantale, entre 900 et 1400°C.

Le tantalate $LiTa_3O_8$ est le seul composé identifié pour les compositions comprises entre $LiTaO_3$ et Ta_2O_5. Nous avons noté cependant une certaine solubilité, sans modification apparente du spectre X, de $LiTaO_3$ dans l'oxyde Ta_2O_5 β, en accord d'ailleurs avec les données de Whiston et coll. ([2]).

$LiTa_3O_8$ existe sous deux formes allotropiques; la transformation irréversible se produit vers 1330°C. Le spectre X de la variété de basse température α présente une très grande analogie avec celui du niobate correspondant $LiNb_3O_8$ préparé par M. Rat ([3]), dont l'étude structurale a été effectuée très récemment sur monocristal par M. Lundberg d'une part ([4]) et B. M. Gatehouse et P. Leverett d'autre part ([5]), ces derniers auteurs signalent d'ailleurs l'existence d'un tantalate $LiTa_3O_8$ isotype. La structure de $LiNb_3O_8$ peut être décrite comme une surstructure d'une phase de type PbO_2 α : les octaèdres à arêtes communes NbO_6 et LiO_6 s'ordonnent selon des chaînes en zigzag le long de l'axe O y ([4]).

Notre spectre X de $LiTa_3O_8$ α n'a cependant pu être indexé totalement dans le système monoclinique $P\,2_1/a$ de $LiNb_3O_8$; seule l'hypothèse d'une légère distorsion triclinique de la maille et d'un changement de groupe spatial permet une bonne indexation. Les données structurales relatives à $LiTa_3O_8$ α sont comparées à celles de $LiNb_3O_8$ au tableau I, le tableau II donne les principales distances réticulaires et leur indexation.

TABLEAU I

	a (Å)	*b* (Å)	*c* (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
$LiNb_3O_8$ [4] monocl. P $2_1/a$..	15,262	5,033	7,457	90,00	107,34	90,00
$LiTa_3O_8$ tricl.	15,252	5,049	7,440	89,30	107,07	90,80

TABLEAU II

h k l	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I/I_0
1 0 $\bar{1}$...	7,28	7,29	15
2 0 0...		7,28	
1 0 1...	5,76	5,76	5
3 0 $\bar{1}$...	4,708	4,707	20
2 1 0...	4,179	4,180	30
1 $\bar{1}$ $\bar{1}$...		4,173	
1 1 1...	4,124	4,127	35
0 1 1...		4,124	
1 $\bar{1}$ 1...	3,798	3,802	28
1 1 1...		3,791	
2 0 $\bar{2}$...	3,645	3,645	80
4 0 0...		3,645	
0 0 2...	3,554	3,556	18
3 0 1...		3,555	
4 0 $\bar{2}$...	3,029	3,028	8
5 0 1...		3,028	

h k l	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I/I_0
4 $\bar{1}$ 0...	2,976	2,977	100
2 $\bar{1}$ $\bar{2}$...		2,972	
2 1 $\bar{2}$...	2,935	2,939	100
4 1 0...		2,933	
2 0 2...	2,881	2,880	15
5 1 $\bar{1}$...	2,617	2,617	<5
4 $\bar{1}$ $\bar{2}$...		2,615	
4 1 $\bar{2}$...	2,577	2,578	<5
5 1 $\bar{1}$...		2,576	
0 2 0...	2,524	2,524	22
2 $\bar{1}$ 2...	2,502	2,505	40
2 1 2...		2,498	
1 0 $\bar{3}$...	2,456	2,457	<5
5 0 1...		2,456	
3 0 $\bar{3}$...	2,430	2,430	5
6 0 0...		2,430	
6 0 $\bar{2}$...	2,353	2,353	12

TABLEAU III

h k l	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I/I_0	*h k l*	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I/I_0
0 0 1...	8,95	8,95	<5	1 0 3...	2,937	2,937	28
2 0 0...	8,37	8,35	8	0 1 2...	2,917	2,918	<5
1 0 1...	7,90	7,89	5	1 1 2...	2,873	2,875	<5
3 0 1...	4,73	4,73	<5	2 0 3...	2,810	2,810	21
0 0 2...	4,47	4,47	5	6 0 0...	2,786	2,785	<5
1 0 2...	4,32	4,32	<5	2 1 2...	2,754	2,755	6
2 0 2...	3,945	3,945	11	4 1 1...	2,700	2,699	15
0 1 0...	3,850	3,850	100	5 0 2...	2,678	2,677	6
4 0 1...	3,785	3,785	32	6 0 1...	2,661	2,659	5
0 1 1...	3,536	3,536	<5	3 1 2...	2,584	2,585	33
2 1 0...	3,496	3,496	72	5 1 1...	2,429	2,429	25
3 0 2...		3,489		4 0 3...		2,428	
1 1 1...	3,461	3,460	<5	6 0 2...	2,365	2,365	<5
5 0 1...	3,132	3,131	47	1 1 3...	2,335	2,334	16
3 1 1...	2,985	2,985	<5	2 1 3...	2,269	2,269	10

La densité mesurée ($d_{exp} = 8{,}08 \pm 0{,}05$) implique quatre motifs par maille ($d_{calc} = 8{,}21$).

La variété de haute température $LiTa_3O_8$ β, cristallise dans le système orthorhombique avec les paramètres :

$$a = 16{,}714 \pm 0{,}10 \text{ Å}, \quad b = 3{,}849 \pm 0{,}002 \text{ Å}; \quad c = 8{,}949 \pm 0{,}003 \text{ Å}.$$

La densité mesurée ($d_{exp} = 7{,}82 \pm 0{,}04$) est en parfait accord avec la densité calculée ($d_{calc} = 7{,}818$); elle implique quatre motifs par maille. Nous avons rassemblé, au tableau III, les diverses distances réticulaires de $LiTa_3O_8$ β et leur indexation.

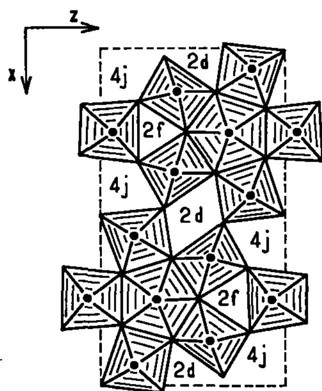


Fig. 1

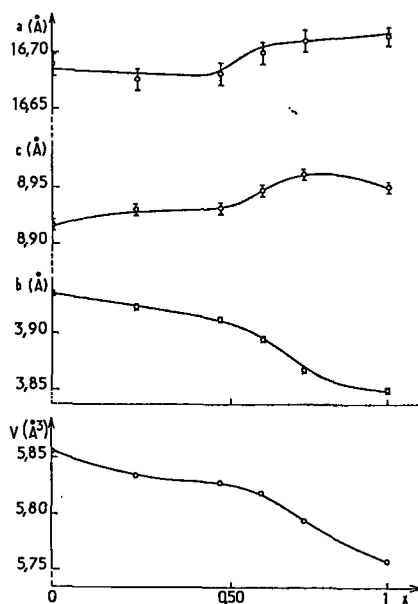


Fig. 2

Fig. 1. — Projection sur le plan $x\,O\,z$ de la structure de $LiNb_6O_{15}F$ (7).

Fig. 2. — Évolution avec x des paramètres cristallins de $Li_xTa_3O_{7+x}F_{1-x}$.

$LiTa_3O_8$ β s'avère isotype de la variété haute température β de l'oxyfluorure Ta_3O_7F et de l'oxyfluoroniobate $LiNb_6O_{15}F$ préparé et étudié par S. Andersson et M. Lundberg [(6), (7)]. Les règles d'existence relevées sur le spectre de poudre de $LiTa_3O_8$ β sont compatibles avec le groupe spatial P mma, D_{2h}^5 de Ta_3O_7F β et de $LiNb_6O_{15}F$.

La structure de $LiNb_6O_{15}F$ peut être décrite comme formée de blocs constitués d'une bipyramide dont la base pentagonale est reliée par ses arêtes à cinq octaèdres adjacents. Les blocs reliés par des sommets

communs dans la direction O y comme dans le plan x O z laissent entre eux des cavités formant tunnels où peuvent s'insérer les atomes de lithium (*fig.* 1). Dans le cas de $LiNb_6O_{15}F$ où le nombre Z de motifs par maille est égal à 2, nous disposons pour deux atomes de lithium de six sites à coordinence 12 (positions 4 j et 2 d) et de deux sites à coordinence 9 (positions 2 f); pour $LiTa_3O_8$ β où Z = 4, les quatre ions alcalins peuvent donc être accueillis très facilement dans les sites vacants.

L'oxyfluorure Ta_3O_7F β forme à 1350°C une solution solide continue avec le tantalate $LiTa_3O_8$ β, par remplissage progressif des tunnels; elle comporte la composition $Li_xTa_3O_{7+x}F_{1-x}$. L'évolution des paramètres est donnée à la figure 2. Ceux-ci évoluent lentement jusque vers $x = 0{,}50$; les cassures observées pour cette valeur peuvent s'interpréter par l'occupation de nouveaux sites par le lithium. L'action de celui-ci, dont l'insertion entraîne une nette diminution du volume de la maille élémentaire par accroissement de l'énergie réticulaire, est nettement plus sensible au sein des nouvelles positions.

(*) Séance du 15 mai 1972.

(1) A. Reisman, *J. Phys. Chem.*, 66, 1962, p. 15.
(2) C. D. Whiston et A. J. Smith, *Acta Cryst.*, 19, 1965, p. 169.
(3) M. Rat, *Thèse 3e cycle*, Bordeaux, 1970.
(4) M. Lundberg, *Thèse*, Stockholm, 1971.
(5) B. M. Gatehouse et P. Leverett, *Cryst. Struct. Comm.*, 1, 1972, p. 83.
(6) S. Andersson et M. Lundberg, *Acta Chem. Scand.*, 19, 1965, p. 1376.
(7) M. Lundberg, *Acta Chem. Scand.*, 19, 1965, p. 2274.

Service de Chimie minérale structurale
de l'Université de Bordeaux,
associé au C. N. R. S.,
351, *cours de la Libération,*
33-*Talence, Gironde.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur deux nouveaux composés : les acétates thioacétates de calcium et de strontium.* Note (*) de M. **Maurice A. Bernard** et Mlle **Marie-Madeleine Borel**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans un but de comparaison avec les acétates [1] nous avons été amenés à préparer quelques thioacétates métalliques.

Pour les thioacétates de baryum, strontium et calcium, la méthode que nous avons adoptée consiste à décomposer les carbonates par l'acide thioacétique CH_3COSH en solution aqueuse.

Nous obtenons bien, dans ces conditions, avec le carbonate de baryum un thioacétate de baryum cristallisé avec 3 molécules d'eau $Ba(CH_3COS)_2$, $3\,H_2O$.

Analyse	C	H	S	Ba
Calculé %.....	14,07	3,52	18,77	40,10
Trouvé %.....	14,11	3,49	18,94	40,23

En revanche, avec les carbonates de calcium et de strontium nous obtenons après évaporation et nombreuses cristallisations dans l'eau des composés cristallisés sous forme d'aiguilles blanches dont la composition et les propriétés sont en accord avec les formules stœchiométriques $Ca(Ac)(TAc)\,3\,H_2O$ et $Sr(Ac)(TAc)\,4\,H_2O$ où $(Ac) = (CH_3CO_2)$ et $(TAc) = (CH_3COS)$, suivant la réaction



$$2\,CH_3COSH + MCO_3 + x\,H_2O \rightarrow M(CH_3COO)(CH_3COS)\,x\,H_2O + CO_2 + H_2S.$$

Ces résultats diffèrent de ceux publiés par Ulrich [2] qui en s'appuyant uniquement sur le dosage du métal avait conclu à l'existence de thioacétates hydratés de calcium et de strontium.

Analyses		C	H	S	M
$Ca(CH_3COS_2)\,2\,H_2O$:	Calc. %.....	21,23	4,42	28,31	17,72
$Ca(CH_3COS)(CH_3COO)\,3\,H_2O$:	Calc. %.....	21,04	5,26	14,03	17,57
	Tr. %.....	21,11	5,31	14,04	17,44
$Sr(CH_3COS)_2\,2\,H_2O$:	Calc. %.....	17,54	3,65	23,38	31,60
$Sr(CH_3COS)(CH_3COO)\,4\,H_2O$:	Calc. %.....	16,35	4,77	10,89	29,84
	Tr. %.....	16,54	4,74	10,68	29,60

En plus de la bonne convergence des résultats analytiques effectués sur plusieurs préparations après recristallisations, les arguments en faveur de l'existence de composés définis sont les suivants : Ces acétates thioacétates possèdent un spectre de rayons X original où l'on ne retrouve pas en particulier les raies de l'acétate correspondant. En ce qui concerne les

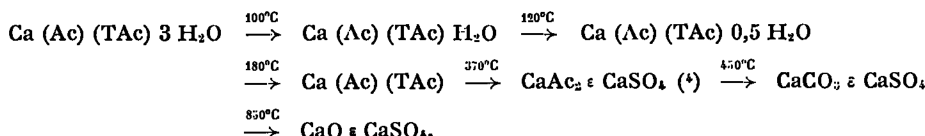
spectres de RMN (à 60 MHz en solution dans D_2O), les trois protons du méthyle de l'acétate de baryum d'une part, du thioacétate de baryum ou de l'acide thioacétique utilisé comme matière première d'autre part, donnent lieu à la formation de deux pics situés respectivement à $\delta = 2{,}1$ et $2{,}4.10^{-6}$ en accord avec les valeurs obtenues par Beiner [3]. Ces deux pics se retrouvent aux mêmes positions et avec une intensité voisine dans les spectres des deux acétates thioacétates. Enfin, leurs spectres infrarouges où l'on retrouve la quasi totalité des bandes d'absorption présentes dans les spectres des acétates et des thioacétates ne sont pas non plus en contradiction avec la formule M (Ac) (TAc) n H_2O.

Nous avons effectué une étude de la décomposition thermique de ces deux composés par A. T. G. (thermobalance « Adamel », vitesse de chauffage : 150°C/h) et par A. T. D. (appareil du « Bureau de Liaison », 300°C/h) en opérant sous air et sous atmosphère inerte (azote).

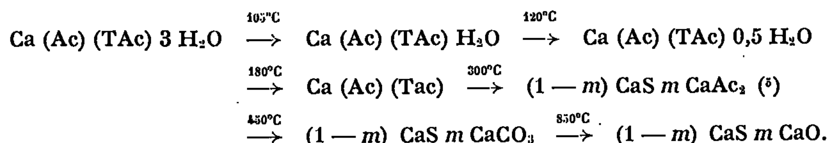
Les renseignements fournis par ces deux méthodes d'étude se recoupent de façon satisfaisante.

Un certain nombre d'intermédiaires stables caractérisés par la perte de masse, les analyses chimiques et les spectres de rayons X ont pu être mis en évidence lors de ces décompositions qui correspondent aux schémas suivants :

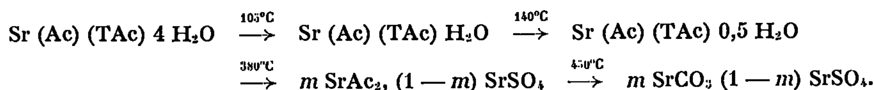
Pour l'acétate thioacétate de calcium à 3 H_2O sous air :



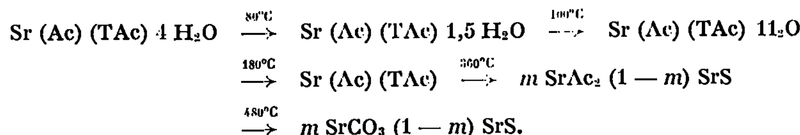
Sous azote :



Pour l'acétate thioacétate de strontium à 4 H_2O sous air :



Sous azote :



L'étude de la déshydratation de l'acétate thioacétate de calcium à 3 H_2O à l'aide d'un microcalorimètre « Perkin-Elmer D. S. C. » montre que les trois pics correspondant au départ de 2 H_2O, 0,5 H_2O et 0,5 H_2O sont séparés et obtenus sans dérive appréciable. L'intégration de leur aire est donc possible de façon précise et permet d'obtenir les variations d'enthalpies liées à ce départ d'eau.

Les résultats moyens obtenus sont les suivants (la vitesse de chauffage est de 8°C/mn, l'étalon utilisé est la chaleur de fusion de l'indium).

Sel de calcium	Moles H_2O	ΔH (kcal.mol^{-1})
1er pic	2	$\Delta H_1 = 24,86$
2e »	0,5	$\Delta H_2 = 7,35$
3e »	0,5	$\Delta H_3 = 8,22$

(*) Séance du 15 mai 1972.

(1) F. Busnot, *Thèse d'Etat*, Caen, 1971.

(2) Ulrich, *Ann. Chem.* 109, 1859, p. 275.

(3) Beiner, *Thèse de Docteur-Ingénieur*, Caen, 1971.

(4) Traces de sulfate mises en évidence aux rayons X.

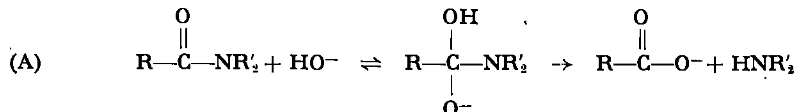
(5) Proportions variables de sulfure et d'acétate suivant les conditions expérimentales.

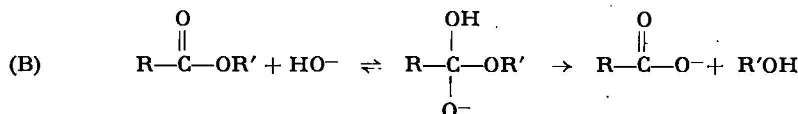
Groupe de Cristallographie
et Chimie du Solide,
Laboratoire de Chimie Minérale B,
U. E. R. de Sciences de Caen,
esplanade de la Paix,
14-*Caen,*
Calvados.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Ralentissement de l'hydrolyse basique d'un amide par le diméthylsulfoxyde.* Note (*) de Mlle **Viviane Gani** et Mme **Paule Viout**, présentée par M. Henri Normant.

Le diméthylsulfoxyde, comme le méthanol, ralentit l'hydrolyse alcaline des amides, alors qu'il accélère l'hydrolyse des esters. Dans le cas de ces réactions d'hydrolyse qui mettent en jeu un intermédiaire tétraédrique, il est probable que la protonation du groupe partant est nécessaire lorsque ce dernier est très basique.

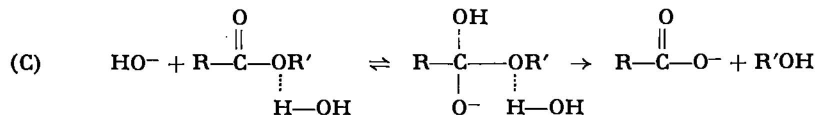
Le mécanisme d'hydrolyse alcaline des amides a été étudié par divers auteurs [1] qui ont proposé un schéma réactionnel analogue à celui de l'hydrolyse des esters, mettant en jeu un intermédiaire tétraédrique :





Cependant, les données de la littérature relatives aux amides sont plus fragmentaires que celles dont on dispose pour les esters [2]. Nous nous sommes donc proposé de préciser certains points du mécanisme en étudiant les effets de solvants qui ont déjà apporté de nombreuses informations dans des cas comparables [3]. Un des rares exemples que nous ayons trouvé dans la littérature, à ce sujet, à propos des amides est celui de l'hydrolyse alcaline du benzamide [4] qui est ralentie par addition de dioxanne à l'eau.

On a montré que la vitesse d'hydrolyse alcaline des esters diminue également lorsqu'on ajoute à l'eau des solvants tels que le dioxanne, le méthanol, l'acétone. Plusieurs auteurs [5] en ont déduit que les molécules d'eau interviennent dans la première étape qui, dans ce cas, est le stade lent de la réaction.

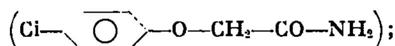


Par contre, dans les milieux H_2O—DMSO, ils observent une accélération qui croît avec la proportion de DMSO. Cela est attribué à deux effets :

— une augmentation de l'activité des ions HO^- par suite de la forte association H_2O—DMSO qui diminue le nombre de molécules d'eau disponibles pour la solvatation de HO^-;

— une meilleure stabilisation de l'état de transition grâce à la présence des molécules de DMSO ([3a]).

Nous avons étudié l'influence du méthanol et du DMSO sur l'hydrolyse alcaline du *p*-chlorophénoxyacétamide



ce composé a été choisi car sa vitesse d'hydrolyse est suffisamment élevée pour être facilement suivie.

Contrairement à ce qui a été observé pour les esters, on voit que le DMSO, comme le méthanol, ralentit la réaction (tableau). Nous avons voulu vérifier la généralité de ce phénomène en remplaçant le *p*-chlorophénoxyacétamide par l'acétamide. En présence de DMSO, la réaction est trop ralentie pour que la constante de vitesse puisse être déterminée (tableau). Ce résultat est en accord avec le précédent.

TABLEAU

Concentration du p-chlorophénoxyacétamide : 4.10^{-3} M, T = 40°C

C_{NaOH}	Fract. mol. en DMSO	$k.10^4$ s^{-1} (DMSO-H_2O)	Fract. mol. en CH_3OH	$k.10^4$ s^{-1} (CH_3OH-H_2O)
8.10^{-2} N	0,027	3,22	0,047	2,65
	0,098	1,84	0,161	1,42
	0,202	1,38	0,309	0,92
	0,372	0,54	0,510	0,36
4.10^{-2} N	0,717	0,05	–	–

Concentration de l'acétamide : 0,1 M, T = 75°C

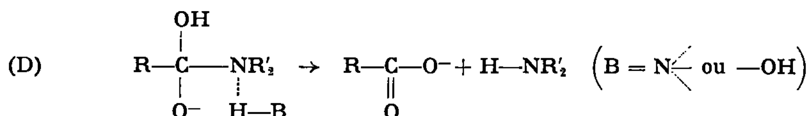
C_{NaOH}	Fract. mol. en DMSO	$k.10^4$ (M^{-1} s^{-1})	Temps de demi-réaction
0,1 N	0	21 ([6])	env. 1 h 20
	0,202	–	>8 h

L'erreur maximale sur la constante de vitesse est de l'ordre de 10 %.

Dans le cas des amides, le DMSO a donc un effet opposé à celui qu'il produit sur l'hydrolyse des esters et d'autres réactions nucléophiles ([3]). D'après Tommila et d'autres auteurs ([5]), l'eau intervient uniquement dans la première étape : attaque de HO^- sur l'ester (schéma C); or, la solvatation

par l'eau du groupement alcoxyde provoque seulement une augmentation du caractère électrophile du carbone du carbonyle qui facilite l'attaque par HO^-, et l'effet doit être sensiblement le même pour un amide et un ester. Il faut donc admettre que les molécules d'eau participent à la décomposition de l'intermédiaire tétraédrique.

Au cours de l'hydrolyse alcaline des anilides en présence d'amines, Eriksson [7] a montré que la décomposition de l'intermédiaire tétraédrique (schéma D) était soumise à une catalyse générale acide par l'amine protonée. L'effet du DMSO pourrait s'expliquer par la nécessité d'une catalyse acide générale par l'eau de la deuxième étape qui conduit à une protonation du groupe NH_2 sans laquelle la liaison $C—NH_2$ ne peut se rompre :



Les résultats contradictoires obtenus dans le mélange eau-DMSO pour l'hydrolyse alcaline de dérivés carboxyliques peuvent être interprétés par deux effets opposés qu'exerce le solvant :

— une augmentation de l'activité des ions HO^- par désolvatation, d'autant plus importante que la quantité d'eau dans le milieu est plus faible;

— une catalyse par les molécules d'eau de la décomposition de l'intermédiaire tétraédrique, défavorisée lorsque la proportion des molécules d'eau dans le milieu diminue.

Lorsque le groupe partant est assez peu basique pour que la décomposition de l'intermédiaire tétraédrique ne nécessite pas une catalyse par l'eau, le premier effet l'emporte et le DMSO accélère la réaction : c'est le cas des esters.

Avec des groupes partants aussi basiques que NH_2^-, la protonation de ce groupe est indispensable pour que la réaction ait lieu et le deuxième effet est alors déterminant.

Nous pensons vérifier notre interprétation en étudiant l'hydrolyse d'un amide possédant un meilleur groupe partant que NH_2^-, par exemple le *p*-nitroacétanilide pour lequel il a été admis [8] que l'anion NO_2-⟨◯⟩-NH^- est suffisamment stable pour que son départ ne nécessite pas une catalyse acide; on devrait alors observer une accélération en présence de DMSO.

MÉTHODE EXPÉRIMENTALE. — Méthode cinétique : nous avons utilisé la méthode colorimétrique de Nessler. Le réactif de Nessler a été préparé par la méthode de G. Charlot et R. Gauguin [9].

Une solution d'amide à la concentration de 4.10^{-3} M et de soude à la concentration de 8.10^{-2} ou 4.10^{-2} N est chauffée à 40°C. On effectue des

prélèvements de 1 cm³ de cette solution, à des intervalles de temps donnés, qu'on introduit dans une fiole jaugée de 50 cm³ contenant 2,5 cm³ de réactif de Nessler et on ajuste avec de l'eau distillée. Après 10 mn de repos, on mesure la densité optique à 410 nm avec un spectrophotomètre « Jobin et Yvon ».

Nous avons eu, avec Mlle B. Tchoubar, de fructueuses discussions.

(*) Séance du 8 mai 1972.

(1) S. O. Eriksson, *Acta Pharm. Suecica*, 6, 1969, p. 139.

(2) W. P. Jencks, *Catalysis in Chemistry and enzymology*, Me Graw Hill Book Co, 1969, p. 508; S. L. Johnson, *Advances in Physical Org. Chemistry*, 5, 1967, p. 299.

(3) A. J. Parker, *Chem. Rev.*, 69, 1969, p. 1; P. Haberfield, J. Friedman et M. F. Pinkston, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 71.

(4) M. L. Bender et R. D. Ginger, *Suomen Kem.*, B, 33, 1960, p. 25.

(5) *a.* E. Tommila et M. L. Murto, *Acta Chem. Scand.*, 17, 1963, p. 1947; *b.* K. J. Laidler et P. A. Landskroener, *Trans. Faraday Soc.*, 52, 1956, p. 200.

(6) P. D. Bolton et G. L. Jackson, *Austr. J. Chem.*, 24, 1971, p. 969.

(7) S. O. Eriksson et L. Bratt, *Acta Chem. Scand.*, 21, 1967, p. 1812.

(8) R. M. Pollack et M. L. Bender, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 7190.

(9) G. Charlot et R. Gauguin, *Dosages colorimétriques*, Masson, Paris, 1952, p. 109.

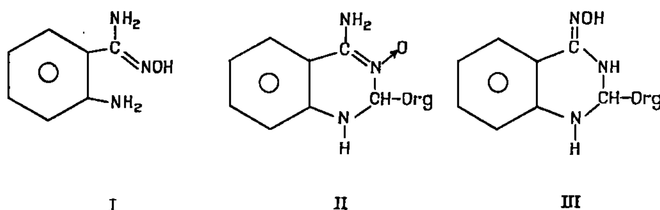
Groupe de Recherche n° 12,
C. N. R. S.,
2 à 8, rue Henry-Dunant,
94-Thiais,
Val-de-Marne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation de quelques aldéhydes avec l'O-benzoylorthoaminobenzamidoxime.* Note (*) de

M[lle] Huguette Gonçalves, M[me] Maryse Bon, MM. Jean Barrans et Christian Foulcher, transmise par M. Max Mousseron.

L'O-benzoylorthoaminobenzamidoxime condensée avec certains aldéhydes donne soit des tétrahydro-1.2.3.4 alkyl (ou aryl)-2 benzoyloxyimino-4 quinazolines, soit des alkyl (ou aryl)-2 amino-4 quinazolines.

On a montré, dans une précédente publication ([1]) que la plupart des aldéhydes réagissaient sur l'orthoaminobenzamidoxime (I) en donnant des dihydroquinazolines N-oxyde (II) [Org = CH_2CH_3, $(CH_2)_2CH_3$, $CH_2C_6H_5$, C_6H_5, C_6H_4 p-NO_2, C_6H_4 m-NO_2, C_6H_4 p-Cl, C_6H_4 o-Cl]; dans deux cas seulement on a observé la formation de tétrahydroquinazolines (III) (Org = C_6H_4 p-CH_3O et CH = CH—C_6H_5).



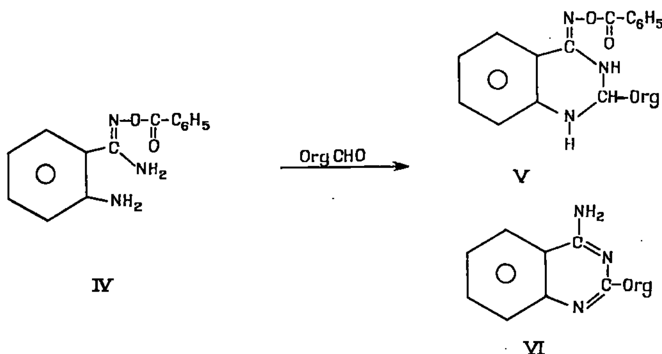
La cyclisation semble donc se faire de préférence entre la fonction amine du cycle et la fonction oxime du groupement amidoxime. Néanmoins nous avons pensé que l'on pourrait préparer préférentiellement les tétrahydroquinazolines (III) en remplaçant l'hydrogène de la fonction oxime par un substituant, imposant ainsi la cyclisation à partir des deux fonctions amine, il suffirait ensuite d'enlever ce substituant pour obtenir les tétrahydroquinazolines (III).

Nous avons donc utilisé l'O-benzoylorthoaminobenzamidoxime (IV) et, par action des aldéhydes correspondants, nous avons isolé les benzoyloxyimino-4 tétrahydroquinazolines (V), dérivant du propionaldéhyde, du butyraldéhyde, du valéraldéhyde, du benzaldéhyde, de l'O-chloro et du p-chlorobenzaldéhyde.

Par action du m-nitrobenzaldéhyde, du valéraldéhyde et de l'isobutyraldéhyde, sur l'O-benzoylorthoaminobenzamidoxime, il y a formation à la fois de la tétrahydroquinazoline (V) et de l'aminoquinazoline (VI) que l'on a isolées.

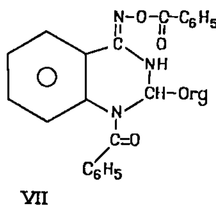
Mais dans le cas du valéraldéhyde nous avons seulement isolé la tétrahydroquinazoline (V) et dans le cas de l'isobutyraldéhyde seulement l'aminoquinazoline (VI).

Avec le paranitrobenzaldéhyde, nous avons observé seulement la formation de l'aminoquinazoline (VI) que nous avons isolée.



Le mécanisme de formation de l'aminoquinazoline (VI) est à l'étude.

Dans des conditions identiques à celles des réactions précédentes le *p*-méthoxybenzaldéhyde et le cinnamaldéhyde ne réagissent pas sur l'O-benzoylorthoaminobenzamidoxime. Les dérivés (V) correspondant à ces aldéhydes ont été obtenus, par action, en quantités équimoléculaires de l'anhydride benzoïque sur les quinazolines (III); en présence d'un excès d'anhydride benzoïque on obtient des tétrahydro-1.2.3.4 benzoyl-1 benzoyloxyimino-4 quinazoline (VII).



L'étude des spectres de RMN et des spectres infrarouges des composés isolés ainsi que les résultats d'analyse confirment les structures proposées ([2]).

Partie expérimentale. — *Dérivés* (*V*) *et* (*VI*). — A 0,01 mole d'O-benzoylorthoaminobenzamidoxime (IV) on ajoute 0,02 mole d'aldéhyde. On chauffe au bain-marie à 90°C pendant quelques minutes. Lorsque ce mélange est revenu à la température ordinaire, on ajoute de l'éther ou de l'hexane. Le précipité obtenu est recristallisé une ou deux fois dans un solvant convenable.

	Radical aldéhyde	F (°C)	Solvant de recristallisation	Rdt %
(V)	CH_2CH_3	135-136	Acétone-éthanol	70
	$(CH_2)_2CH_3$	127-128	» »	90
	$(CH_2)_3CH_3$	132-134	» »	Faible
	C_6H_5 (*)	158-161	Éther-acétone	70
	C_6H_4 *o*-Cl	173-175	Éthanol-acétone	90
	C_6H_4 *p*-Cl	160-162	Benzène	70
(VI)	$CH(CH_3)_2$	237-240	Acétone-éthanol	40
	C_6H_4 *p*-NO_2	225-229	Éthanol	30

(*) Cristallise avec 20 % d'eau.

	Radical aldéhyde	F (°C)	Solvant de recristallisation	Rdt %
(V)	C_6H_4 *p*-OCH_3	145-147	Éthanol	80
	$CH = CH—C_6H_5$ (*)	80-94	Hexane-acétone	–
(VII)	$CH = CH—C_6H_5$	236-238	Acétone	60

(*) Chauffé 12 h vers 70°C pour éliminer eau et solvants de cristallisation.

Dérivés (*V*) *et* (*VII*). — A 0,01 mole de tétrahydroquinazoline (III) (Org = $CH=CH—C_6H_5$ ou C_6H_4 *p*-OCH_3) on ajoute 0,01 mole d'anhydride benzoïque dissous dans 10 cm^3 d'éther. On laisse reposer 48 h, il se forme un précipité que l'on sépare par filtration et que l'on recristallise deux fois dans un solvant convenable. Le dérivé dibenzoylé (VII) s'obtient par la méthode précédente en ajoutant 0,02 mole d'anhydride benzoïque au lieu de 0,01 mole.

(*) Séance du 5 avril 1972.

(1) H. Gonçalves, C. Foulcher et F. Mathis, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 2615.
(2) M. Bon, H. Gonçalves, J. Barrans et C. Foulcher, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1711.

Laboratoires de Chimie physique II,
et Chimie P. C. IV,
Université Paul Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31-*Toulouse*-04, *Haute-Garonne.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination du facteur de corrélation des liquides faiblement polaires.* Note (*) de M. André Weisbecker, présentée par M. Georges Champetier.

En phase liquide, l'étude des interactions dipolaires entre molécules faiblement polaires et molécules fortement polaires permet de préciser le facteur de corrélation du liquide faiblement polaire : cas de l'éther diéthylique où $g_1'' = 1,02$. En présence de benzonitrile, le phénétole, contrairement à l'éther, ne présente pas d'interactions dipolaires ce qui conduirait à lui attribuer un facteur de corrélation strictement égal à l'unité.

La détermination d'un moment dipolaire, à l'état liquide, nécessite que l'on tienne compte de l'anisotropie de la molécule polaire et des interactions dipolaires; elle impose l'étude de systèmes binaires contenant le liquide polaire et un autre apolaire, ainsi que l'exploitation des données expérimentales dans toute la gamme des concentrations ([1]).

Les résultats obtenus diffèrent suivant la polarité de la molécule; lorsque celle-ci est très polaire le facteur de corrélation est accessible; quand elle est peu polaire, les interactions dipolaires sont généralement inobservables. Dans les deux cas, l'étude de l'anisotropie est possible puisqu'elle se déroule dans le domaine des faibles permittivités ([2]).

Systèmes binaires contenant un liquide apolaire. — *a.* Dans de tels mélanges, le facteur de corrélation varie de façon linéaire avec la concentration en liquide polaire :

$$g_1 = 1 + a_{11}\, N_1''\, v,$$

où N_1'', nombre de moles par unité de volume de la substance pure; v, fraction volumique en substance polaire; a_{11}, coefficient d'interaction dipolaire, tous les dipôles étant de la même espèce.

Nous décrivons le système par la relation suivante, où μ_1 représente le moment vrai de la substance polaire :

$$\frac{9\,kT}{4\pi\,\mathcal{N}}\,\frac{(\varepsilon - \varepsilon_\infty)(2\,\varepsilon + \varepsilon_\infty)}{\varepsilon\,(\varepsilon_\infty + 2)^2}\,\frac{1}{N_1''\,v} = \mu_0^2 = (1 + a_{11}\,N_1''\,v)\,\frac{\mu_1^2}{A_1(\varepsilon)},$$

ε, ε_∞ sont les permittivités pour un taux du mélange; $A_1(\varepsilon)$ est lié à l'anisotropie de la molécule polaire; T est la température absolue, $\mathcal{N}$ le nombre d'Avogadro, k la constante de Boltzmann.

Pour le liquide polaire pur, le facteur de corrélation $g_1^0 = 1 + a_{11} N_1^0$ diffère généralement du facteur g habituellement pris en considération dans la littérature (5) et donné par le rapport

$$\frac{\mu_0^2}{\mu_1^2} = g = \frac{g_1^0}{A_1(\varepsilon_1)}.$$

b. Lorsque le liquide étudié est faiblement polaire, le facteur de corrélation reste très voisin de l'unité, ce qui rend pratiquement inobservables les interactions dipolaires entre molécules de même espèce.

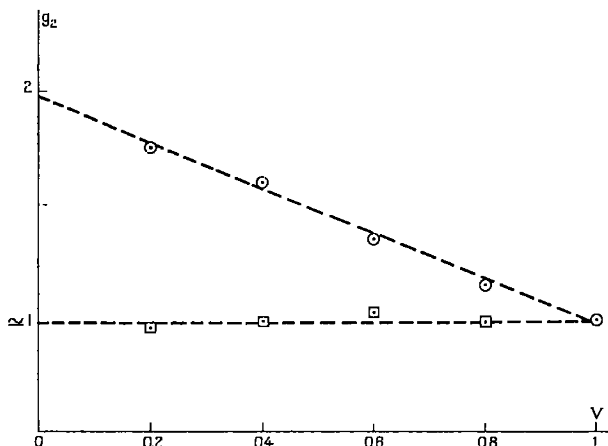


Fig. 1

Représentation des facteurs de corrélation de l'éther et du phénétole en présence de benzonitrile :

○ système benzonitrile-éther; □ système benzonitrile-phénétole.

Il vient dans un tel cas : $g_1 \mu_1^2 = A_1(\varepsilon) \mu_0^2 =$ Cte, à la précision des mesures, quel que soit le taux du mélange. La constante ainsi obtenue est voisine du carré du moment dipolaire déterminé en phase gazeuse.

Finalement, l'étude diélectrique des systèmes binaires du type (polaire, apolaire) permet de déterminer :

— pour les liquides fortement polaires, le moment dipolaire compte tenu de l'anisotropie de la molécule et des interactions entre dipoles de même espèce; il en résulte que le calcul de g_1 et de $A_1(\varepsilon)$ devient possible pour toute donnée expérimentale du type ε, ε_∞, N_1^0 et v;

— pour les molécules faiblement polaires, le moment dipolaire, compte tenu de l'anisotropie, les interactions dipolaires étant inobservables dans un milieu faiblement polaire; il en résulte que le calcul de $A_1(\varepsilon)$ est possible pour toute donnée expérimentale du type précédent.

INTERACTIONS EN MILIEU FORTEMENT POLAIRE. — Nous considérons maintenant un système binaire formé de deux constituants polaires et nous supposons que les études précédentes relatives à ces constituants ont été réalisées au préalable.

Du fait des interactions entre dipôles d'espèces différentes, nous introduisons des coefficients mixtes d'interaction dans les facteurs de corrélation

$$g_1 = 1 + a_{11}\,N_1 + a_{12}\,N_2, \qquad g_2 = 1 + a_{21}\,N_1 + a_{22}\,N_2.$$

Dans le cas particulier où l'un des constituants (le deuxième par exemple) est faiblement polaire, le terme contenant le coefficient a_{22} relatif à ce constituant est faible; le cas du coefficient mixte est différent; nous utilisons une relation de la forme [(2), (3)] :

$$a_{ij} = \frac{4\pi\,\mathfrak{N}}{225\,k^3\,T^3}\left(\frac{\mu_i\,\mu_j}{r_i^3}\right)^3.$$

Quand μ_j est suffisamment important, a_{ij} peut être élevé même si a_{ii} est très faible. Des interactions mixtes peuvent devenir observables et, pour le constituant faiblement polaire, le facteur de corrélation peut en être déduit, la détermination de a_{ij} conduisant à a_{ii}.

Nous utilisons la relation

$$\frac{9\,kT}{4\pi\,\mathfrak{N}}\,\frac{(\varepsilon - \varepsilon_\infty)(2\,\varepsilon + \varepsilon_\infty)}{\varepsilon\,(\varepsilon_\infty + 2)^2} = \mathrm{DP} = N_1\,\frac{g_1\,\mu_1^2}{A_1} + N_2\,\frac{g_2\,\mu_2^2}{A_2}$$

sous la forme

$$g_2 = \frac{\mathrm{DP} - \dfrac{N_1\,g_1\,\mu_1^2}{A_1}}{\dfrac{N_2\,\mu_2^2}{A_2}}, \qquad \text{où} \quad N_1 = N_1^0\,(1 - v) \qquad \text{et} \qquad N_2 = N_2^0\,v.$$

Fonction linéaire des fractions volumiques des constituants, g_2 est une grandeur purement expérimentale à condition que les constituants aient été étudiés séparément, au préalable, comme nous le signalons précédemment. La représentation du facteur de corrélation g_2 en fonction de v donne a_{21} :

$$g_2(v) = 1 + a_{21}\,N_1^0\,(1 - v) + a_{22}\,N_2^0\,v;$$

$$\text{quand } v \to 0 : \quad g_2 \to 1 + a_{21}\,N_1^0;$$

$$\text{quand } v \to 1 : \quad g_2 \to 1 + a_{22}\,N_2^0 \neq 1.$$

APPLICATION. — *a. Substance n° 1.* — Nous avons choisi le benzonitrile, fortement polaire, $\mu_1 = 4{,}32$ D, pour lequel nous avons obtenu $g_1 = 1$, quel que soit le taux de mélange avec un liquide apolaire, et compte tenu d'une anisotropie de type « cigare » (3). Il en résulte que a_{11} et a_{12} restent très faibles quand ε varie de 2 à 25 environ.

b. Substance n° 2. — Nous avons choisi l'éther diéthylique dont le moment est déterminé en phase liquide (1) compte tenu d'une anisotropie de type « galette », les interactions entre molécules d'éther étant inobservables, ε variant de 2 à 4,35 : $\mu_2 = 1,16$ D.

c. Système binaire. — Dans les mélanges benzonitrile-éther la permittivité (4) varie de 4,35 à 25,65 et pour chaque donnée expérimentale, nous calculons P (ε), A_1 (ε) et A_2 (ε); nous observons que g_2 obtenu est fonction linéaire de v. Quand la concentration en éther tend à s'annuler, son facteur de corrélation tend vers 1,97; il en résulte $a_{21} = 100$, d'où $a_{22} = 1,95$, ce qui correspond à un facteur de corrélation de l'ordre de 1,02 pour l'éther pur.

d. Cas du phénétole. — Nous opérons de la même manière; le moment du phénétole et son anisotropie sont déterminés au préalable dans le benzène (4). Nous obtenons 2,10 D $\pm$ 1,4 % compte tenu d'une anisotropie de type « cigare » (le carré du moment vaut 2,10 $\pm$ 1,4 % D^2).

Dans le système benzonitrile-phénétole, g_2 reste voisin de l'unité quand ε varie de 4,25 à 25,65.

Discussion. — Il apparaît que des interactions mixtes jouent un rôle important en milieu fortement polaire même lorsque la molécule étudiée est faiblement polaire (éther). Cependant, comme c'est le cas pour certaines molécules fortement polaires pour lesquelles le facteur de corrélation reste pratiquement égal à l'unité, nous pouvons rencontrer des molécules faiblement polaires qui se comportent de la même façon, en milieu fortement polaire (phénétole) : dans un tel système, nous n'avons pu observer aucune des différentes interactions dipolaires relatives à ces constituants.

Ces cas mis à part, nos résultats sont généralement comparables à ceux déduits à partir d'un modèle différent (6).

Conclusion. — Ces résultats montrent l'importance des études préalables nécessaires avant d'aborder tout système polaire et soulignent que, pour être complètes, elles doivent être menées dans une gamme étendue de permittivités, même quand il s'agit de molécules peu polaires.

(*) Séance du 15 mai 1972.

(1) A. Weisbecker, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 451.
(2) A. Weisbecker et A. M. Rouquié, *J. Chim. Phys.*, 68, 1971, p. 910.
(3) A. Weisbecker, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 1442.
(4) D. Decroocq, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 127.
(5) Minkin, Osipov et Zhdanov, *Dipole Moment in Organic Chemistry*, Plenum Press, London, 1970.
(6) J. L. Greffe, *J. Chim. Phys.* (à paraître).

Laboratoire de Chimie théorique,
Faculté des Sciences,
Centre de 2e Cycle, 54-Nancy,
Meurthe-et-Moselle.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Corrélation entre l'activité de l'eau dans les solutions aqueuses de sels d'ammonium quaternaire et l'effet de ceux-ci sur la structure de l'eau.* Note (*) de M. MICHEL LUCAS et Mlle ANNE DE TROBRIAND, présentée par M. Gaston Charlot.

Si l'on postule que le renforcement ou l'affaiblissement des liaisons hydrogène entre molécules d'eau, provoqués par l'addition à celle-ci de certains sels d'ammonium quaternaire, s'accompagne d'une variation concommitante d'activité de l'eau dans les solutions, on peut établir une corrélation entre celle-ci et l'effet des sels sur la structure de l'eau, déduit des études de résonance magnétique nucléaire. On peut enfin justifier l'existence des phénomènes de démixtion qui se produisent lorsque l'on élève la température de certaines solutions aqueuses de ces sels.

Le déplacement chimique du proton de l'eau a été mesuré dans différentes solutions de fluorures, chlorures et bromures de tétraalkylammonium à diverses températures [(1), (2)]. Il nous paraît possible à l'aide de ces résultats de justifier la variation de l'activité de l'eau dans les solutions de ces sels suivant leur nature et la température, tout au moins tant que la concentration de la solution reste modérée.

L'activité de l'eau des solutions de sels d'ammonium quaternaires a été déterminée par différents auteurs [(3) à (6)]. Les résultats suivants ont été obtenus : à toutes les températures, l'activité de l'eau décroît plus vite quand on ajoute des fluorures que lorsque l'on ajoute des bromures. L'addition des chlorures produit un effet intermédiaire. L'activité de l'eau décroît d'autant plus vite à basse température, et d'autant moins vite à haute température, que le cation est plus gros, quel que soit l'anion, lorsque l'on augmente la concentration en sel. Il existe donc une température intermédiaire à laquelle pour un anion et une concentration en sel donnée, l'activité de l'eau des solutions est à peu près indépendante de la taille des cations. D'après les données de la littérature [(3), (4)], on peut par exemple calculer la température à laquelle l'activité de l'eau est la même pour une solution de molalité unité d'un halogénure de tétrabutylammonium et pour celle du même halogénure de tétraméthylammonium. Cette température est de 15° pour les bromures, 40° pour les chlorures et 55° pour les fluorures.

Nous allons montrer qu'un certain nombre de ces résultats peut être déduit de l'examen des courbes représentatives du déplacement chimique du proton de l'eau, déterminé par RMN sur les solutions des différents sels. Ces courbes sont représentées sur la figure 1 en fonction de la température, de la nature et de la concentration du sel. A toutes les températures, l'addition à l'eau des fluorures provoque un déplacement chimique du proton de l'eau vers les champs faibles, attribué à un renforcement des liaisons hydrogène, et l'addition des chlorures et bromures, l'effet inverse. L'influence de la taille du cation est diamétralement opposée

suivant que la température est basse ou bien élevée. Si l'on associe au renforcement des liaisons hydrogène une forte diminution de l'activité de l'eau, et à leur affaiblissement une diminution beaucoup moins grande de cette activité quand on ajoute les sels, on peut constater que d'après la figure 1, à 1° on doit avoir une diminution de l'activité de l'eau d'autant plus importante que le cation est plus gros et l'anion plus petit, et à 65° d'autant plus forte que les cations et les anions sont plus petits. Ceci est

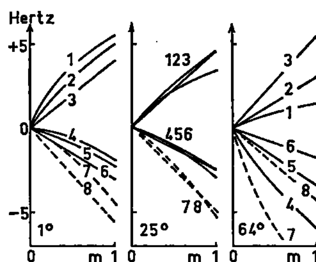


Fig. 1. — Déplacement chimique du proton de l'eau des solutions salines en fonction de la température, de la nature du sel et de la concentration; sels utilisés : 1, Bu_4NF; 2, Pr_4NF; 3, Me_4NF; 4, Bu_4NCl; 5, Pr_4NCl; 6, Me_4NCl; 7, Bu_4NBr; 8, Me_4NBr.

en accord avec les résultats expérimentaux. Cependant, d'après la figure 1, la température à laquelle l'activité de l'eau des solutions est indépendante de la taille des cations, devrait être située aux alentours de 25° quels que soient les anions correspondants, en contradiction avec les résultats expérimentaux. Il paraît ainsi évident que si l'effet des sels sur la structure de l'eau des solutions semble être un facteur important pour la prévision de son activité, ce n'est certainement pas le seul.

Par ailleurs, le déplacement des courbes de la figure 1 en fonction de la température permet de prévoir correctement l'ordre des chaleurs relatives partielles molaires $\overline{L}_1$ de l'eau dans les solutions des différents sels. La variation avec la température du rapport de l'activité a_s de l'eau dans une solution saline et de l'activité a_0 de l'eau pure à la même température est donnée par la relation

$$-\mathrm{RT}^2 \frac{d\,\mathrm{Ln}\left(\frac{a_s}{a_0}\right)}{d\mathrm{T}} = -\overline{\mathrm{L}}_1.$$

La considération des courbes de la figure 1 à 1 et 65° nous permet de prévoir que l'addition des fluorures, chlorures et bromures de tétraméthylammonium à l'eau provoque une diminution de l'activité de celle-ci plus importante à haute qu'à basse température, correspondant à des valeurs positives pour $\overline{L}_1$. Au contraire l'addition des sels de tétrapropyl et tétrabutylammonium provoque une diminution de l'activité de l'eau moins rapide à haute qu'à basse température correspondant à des valeurs

négatives de $\overline{L}_1$, plus importantes en valeur absolue avec les sels de tétrabutylammonium qu'avec ceux de tétrapropylammonium à la même concentration. Ces prévisions sont effectivement confirmées par les résultats expérimentaux [(3), (4)], représentés sur la figure 2, où nous avons porté les valeurs de $\overline{L}_1$ à 25° et celles des différences entre les valeurs relatives du déplacement chimique de l'eau dans les solutions à 1° et 64°, déduites de la figure précédente. Enfin il est possible d'expliquer le fait

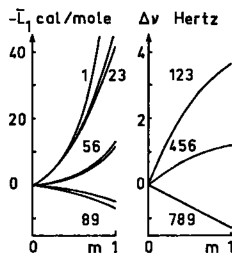


Fig. 2. — Variation de la chaleur relative partielle molaire L_1 de l'eau à 25° et variations des différences entre les valeurs relatives du déplacement chimique de l'eau des solutions de sels en fonction de la molalité *m* et de la nature du sel : 1, 2, 3, Bu_4NF, Bu_4NCl, Bu_4NBr; 4, 5, 6, Pr_4NF, Pr_4NCl, Pr_4NBr; 7, 8, 9, Me_4NF, Me_4NCl, Me_4NBr.

que lorsque l'on élève la température d'une solution aqueuse de bromure de tétrapentylammonium, une séparation de la solution en deux phases se produit. Un tel phénomène de démixtion correspond au fait que lorsqu'on augmente la concentration de la solution en sel, cette augmentation a pour effet d'augmenter l'activité de l'eau (7). On peut justifier à la fois l'influence du sel et celle de la température en admettant, ce qui est en accord avec les considérations précédentes, que les ions volumineux constituant le sel destructurent fortement l'eau, et ce d'autant plus que la température est élevée.

(*) Séance du 8 mai 1972.

(1) M. Lucas et M.-M. Marciacq-Rousselot, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 312.
(2) M.-M. Marciacq-Rousselot, A. de Trobriand et M. Lucas, *J. Phys. Chem.* (à paraître).
(3) S. Lindenbaum, *J. Phys. Chem.*, 70, 1966, p. 814.
(4) S. Lindenbaum, L. Leifer et G. E. Boyd, *J. Phys. Chem.*, 74, 1970, p. 761.
(5) S. Lindenbaum et G. E. Boyd, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 911.
(6) W.-W. Wen, S. Saito et Chun-Mei Lee, *J. Phys. Chem.*, 70, 1966, p. 1244.
(7) I. Prigogine, et R. Defay, *Thermodynamique chimique*, Dunod, Paris, 1950, p. 247.

Département de Génie radioactif,
C. E. N. F. A. R.,
B. P. n° 6,
92-Fontenay-aux-Roses,
Hauts-de-Seine.

CHIMIE PHYSIQUE. — *La diffusion chimique dans le système titane-aluminium.* Note (*) de M. **Jean Pouliquen**, Mlle **Suzanne Offret** et M. **Jacques de Fouquet**, transmise par M. Louis Néel.

Le couple de diffusion chimique Ti/Al donne naissance dans l'intervalle de température 560-648°C à une zone centrale importante composée principalement de Al_3Ti. La croissance de Al_3Ti caractérise la cinétique de diffusion. Les courbes concentration-pénétration permettent de préciser les limites de solubilité des deux métaux et le couple permet le calcul des coefficients de diffusion.

Nous avons préparé des couples de diffusion du type A/B par chauffage pendant 1 h à 500° sous un vide de 5.10^{-6} Torr de plaquettes de titane UT 40 et d'aluminium 99,99. Les températures des recuits de

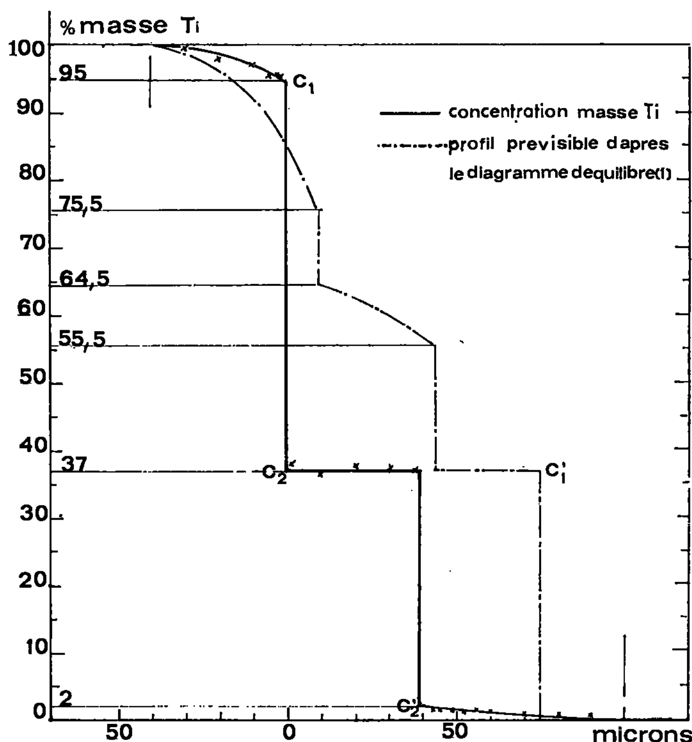


Fig. 1. — Courbe concentration-pénétration Ti/Al, 611°C, 72 h.

diffusion ont été 560, 590, 611, 648°C et les durées 48, 72, 96 h. Le refroidissement a été fait par trempe à l'huile.

Les courbes concentration-pénétration (*fig.* 1) relevées à la microsonde de Castaing, après correction et lissage, montrent que la diffusion globale

est caractérisée par la croissance pratiquement stœchiométrique du composé Al_3Ti. La solubilité de Ti dans Al n'est pas nulle comme semblent le prévoir tous les diagrammes d'équilibre. Dans nos conditions expérimentales, nous avons mesuré qu'elle est en moyenne de 2 % masse à 648°C. La solubilité limite de Al dans Ti n'apparaît pas être 24,5 % masse comme l'indique la quasi-totalité des diagrammes d'équilibre ([1]). Nous avons mesuré une limite moyenne de 5 % masse. Cette observation recoupe

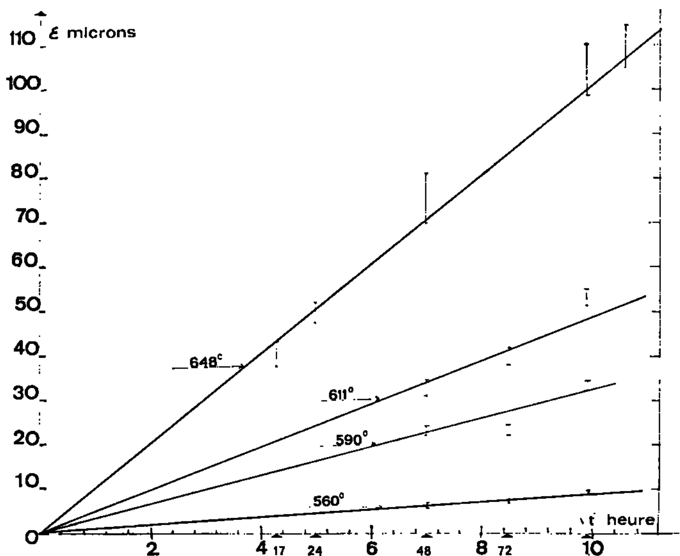


Fig. 2. — Croissance de Al_3Ti en fonction du temps.

et précise les conclusions de Ogden ([2]) et Crossley ([3]) selon lesquelles il existerait deux phases supplémentaires, α_2 et ε, dans un domaine α s'étendant de 0 à 24,5 % masse Al. Ces phases ne donnent pas lieu à un palier sur les courbes de pénétration et seule une phase γ correspondant à TiAl a été révélée aux rayons X. L'absence de ces paliers s'explique par la faible vitesse de croissance de ces phases mais il y a lieu d'en tenir compte dans l'analyse des réactions d'interface.

Le réseau des courbes des épaisseurs de la zone centrale Al_3Ti (*fig.* 2) produite, caractérise la cinétique de la diffusion globale. On observe que la loi de croissance est parabolique en fonction du temps, ce qui indique que cette croissance est commandée par une diffusion.

Les fils de sillimanite placés dans le plan de jonction se déplacent au cours de la diffusion en restant localisés à l'interface Al_3Ti, côté Al. De même, une lame de métal inerte disposée en position d'écran sur une

partie du couple se courbe vers l'aluminium. Toutes ces manifestations attestent d'un effet Kirkendall. L'aluminium diffuse globalement plus vite que le titane; en moyenne, l'interface côté Al se déplace 2, 3 fois plus que l'interface côté Ti (*fig.* 3).

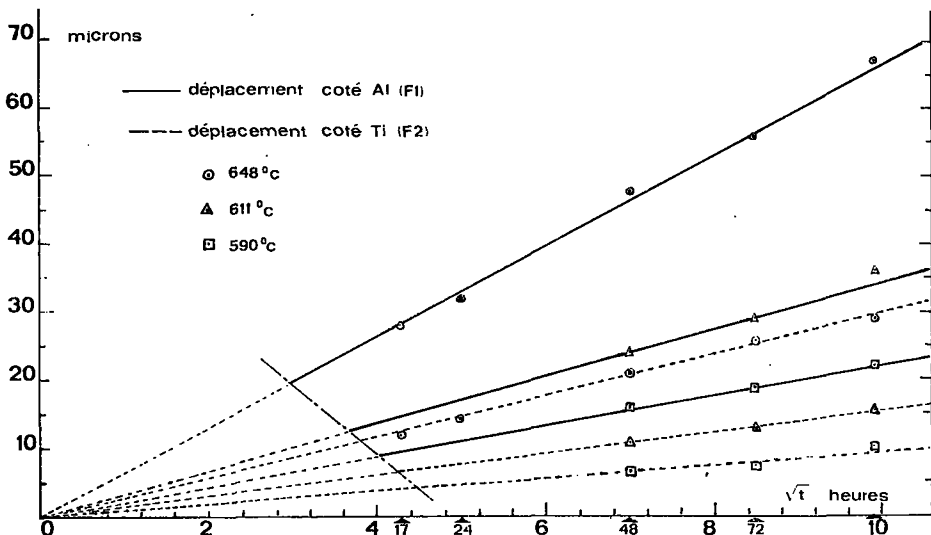


Fig. 3. — Déplacement des frontières de phase en fonction du temps.

Le coefficient de diffusion chimique $\tilde{D}$ dans Al_3Ti peut être calculé en appliquant la relation de Castleman et Seigle ([4]) au déplacement des interfaces :

$$\frac{C_1 - C_2}{C'_1 - C'_2}\frac{F_1}{F_2} = \exp - \frac{F_1^2 - F_2^2}{4\tilde{D}t},$$

où C_1, C_2, C'_1, C'_2 sont les concentrations aux limites de phase (*fig.* 1); F_1, F_2, les déplacements des frontières de Al_3Ti (*fig.* 3); t la durée de la diffusion.

L'ensemble des courbes de pénétration dépouillé par la méthode de Hall permet de calculer le coefficient de diffusion à dilution infinie de Al dans Ti (D^0_{Al} (Ti)). Côté Al la détermination de $D^0_{Ti(Al)}$, est plus difficile du fait de la faible solubilité de Ti dans Al.

La chaleur d'activation Q a été calculée en portant Ln $(1/t)$ en fonction de $1/T$ où t est la durée de diffusion nécessaire pour atteindre une épaisseur donnée de Al_3Ti et en admettant la relation d'Arrhénius,

$$\text{Ln}\frac{1}{t} = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right).$$

Les résultats sont groupés dans le tableau :

T (°C)	$\tilde{D}$ dans Al_3Ti ($cm^2.s^{-1}$)	$D^0_{Al(Ti)}$ ($cm^2.s^{-1}$)	$D^0_{Ti(Al)}$ ($cm^2.s^{-1}$) (estimé)
560	–	$0{,}17.10^{-10}$	$0{,}14.10^{-10}$
590	$0{,}066.10^{-10}$	0,20 »	0,09 »
611	0,235 »	0,35 »	0,24 »
648	0,9 »	0,57 »	0,44 »
Chaleurs d'activation Q (kcal/at-g)	62,18	≃30	–

(*) Séance du 8 mai 1972.

(1) E. K. MOLCHANOVA, *Phase diagrams of titanium alloys*, Israel Programm for Scientific Translation, Jérusalem, 1965.

(2) H. R. OGDEN, D. J. MAYRUTH, W. L. FINLAY et R. I. JAFFEE, *J. Metals*, 3 (12), 1951, p. 1150.

(3) F. A. CROSSLEY, *Trans. Met. Soc. A. I. M. E.*, août 1966, p. 1174-1184.

(4) L. S. CASTLEMAN et L. L. SEIGLE, *Trans. Met. Soc. A. I. M. E.*, octobre 1958, p. 589-596.

Laboratoire de Physique du Métal,
École Nationale Supérieure
de Mécanique,
3 rue du Maréchal-Joffre,
44-Nantes,
Loire-Atlantique.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Application de la méthode des thermocourants de dépolarisation à l'étude de la silice.* Note (*) de Mmes **Françoise Ehrburger, Christiane Winter** et M. **Jean-Baptiste Donnet**, présentée par M. Maurice Letort.

Cinq pics de thermocourants de dépolarisation ont été mis en évidence sur une silice « Aérosil », dans un domaine de température situé entre — 130 et — 180°C. Les énergies d'activation W correspondantes ont été calculées, de même que les valeurs de τ_0.

De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de l'eau adsorbée sur un gel de silice de grande surface spécifique, par des mesures d'absorption dipolaire Debye [(1) à (4)]. Nous nous sommes proposé d'appliquer la méthode des thermocourants de dépolarisation à ce problème, en étudiant plus particulièrement une silice « Aérosil » dont la surface spécifique est 130 m^2/g et la teneur en eau de l'ordre de 1,5 %.

Cette méthode a été introduite en 1964 par Bucci et Fieschi (5) sous le nom de méthode des thermocourants ioniques et ensuite appliquée à l'étude de différents problèmes [(6) à (11)]; elle présente l'avantage sur les mesures de pertes diélectriques d'être beaucoup plus sensible et de permettre une détermination plus précise des énergies d'activation, bien que l'intervalle de température soit restreint. D'autre part, les mesures de thermocourant de dépolarisation correspondent à des mesures de pertes diélectriques à très basse fréquence, permettant l'investigation d'un domaine nouveau.

Le principe de cette méthode, dont les fondements théoriques ont été exposés à plusieurs reprises [(5), (6), (9), (11)] est le suivant : considérons un diélectrique contenant un seul type de dipôles, non interagissants, caractérisés par une énergie d'activation W et un temps de relaxation τ de la forme $\tau = \tau_0 \exp [W/k\,T]$. A une température T_p on oriente ces dipôles par un champ électrique continu E, pendant un temps t_p [$t_p > \tau(T_p)$]. Il en résulte une polarisation de l'échantillon, que l'on fige, par une trempe rapide, à la température T_0 ($T_0 \ll T_p$). Dans ces conditions, le champ électrique peut être coupé sans qu'il y ait modification dans l'état de polarisation du diélectrique. On étudie alors, lors de la remontée en température à la vitesse $b = dT/dt$, le courant de dépolarisation dû à la désorientation progressive des dipôles. On montre que ce courant passe par un maximum unique à la température T_M définie par

$$T_M^2 = \frac{W\,\tau(T_M)\,b}{k} \qquad (1)$$

et indépendant de la température de polarisation. Par ailleurs, l'aire située sous la courbe est proportionnelle au champ de polarisation et au nombre

de dipôles qui ont été orientés. L'énergie d'activation W est donnée par la pente de la droite :

$$\mathrm{Log}\,\frac{P(T)}{I(T)} = \mathrm{Log}\,\tau(T) = \mathrm{Log}\,\tau_0 + \frac{W}{kT}.$$

S'il existe plusieurs types de dipôles, il est possible de séparer expérimentalement les différents pics par un choix convenable de la durée et de la température de polarisation et par décharge partielle de certains pics.

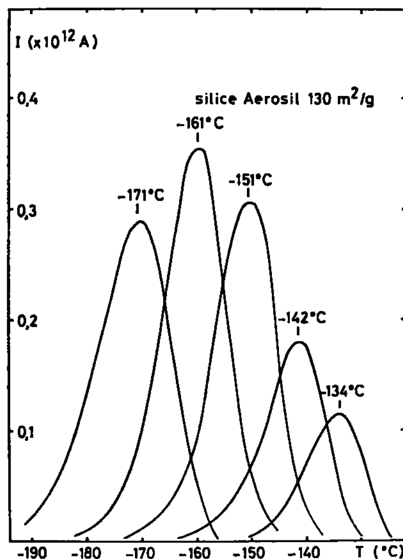


Fig. 1

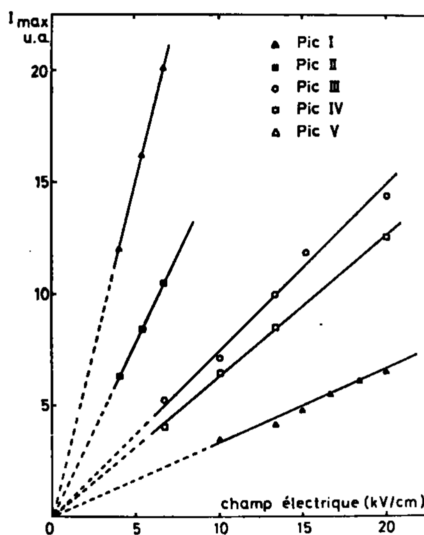


Fig. 2

Fig. 1. — Pics de thermocourants de dépolarisation dans le cas d'une silice « Aérosil » 130 placée entre deux électrodes de cuivre (quantité de silice : 40 mg; épaisseur de la pastille : 1,5 mm; tension de polarisation : 1000 V; $b = 0{,}17^{\circ}\mathrm{C/s}$).

Fig. 2. — Variation de l'intensité maximale du courant de dépolarisatiou en fonction du champ de polarisation.

1. Étude expérimentale d'une silice « Aérosil ». — La cellule de mesure est constituée par un tube de « téflon » dans lequel sont enfoncées deux électrodes de cuivre comprimant la poudre de façon à former une pastille de 10 mm de diamètre et de 1 à 2 mm d'épaisseur (pour 40 mg de silice). La température est mesurée par une sonde à résistance de platine, placée le long de la cellule et reliée à un thermomètre numérique. Les mesures sont faites en atmosphère d'hélium pur et sec.

Nous avons représenté, sur la figure 1, les cinq pics de thermocourants de dépolarisation obtenus avec une silice « Aérosil » de 130 m²/g, dont la teneur en eau est de l'ordre de 1,5 %; l'incertitude sur la température du maximum est estimée à $\pm$ 2°C. Nous avons vérifié, pour chaque pic, que sa position est indépendante de la température de polarisation et que

l'aire comprise sous la courbe, c'est-à-dire en première approximation, la valeur de l'intensité maximale, est proportionnelle au champ de polarisation (*fig.* 2). Ces deux résultats montrent qu'il s'agit de pics de thermocourants de dépolarisation et non d'une relaxation de charge d'espace ([5]).

2. DÉTERMINATION DE W ET τ_0. — Nous avons tracé, sur la figure 3, la variation du rapport P (T)/I (T), en coordonnées semi-logarithmiques, en fonction de l'inverse de la température. Les points expérimentaux

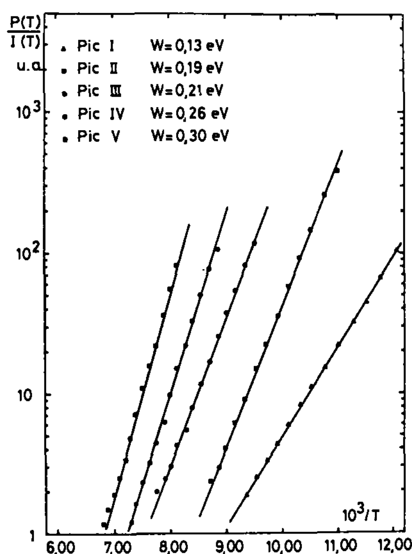


Fig. 3. — Détermination des énergies d'activation.

s'alignent de façon tout à fait satisfaisante, ce qui montre l'existence de processus monomoléculaires et nous avons déterminé les énergies d'activation W correspondant à chaque type de dispersion (tableau).

TABLEAU

	T_M (± 2°C)	W (± 0,02 eV)	τ_0 (s)
Pic I	—171°C / 102°K	0,13	$1,2.10^{-5}$
» II	—161°C / 112°K	0,19	8.10^{-8}
» III	—151°C / 122°K	0,21	6.10^{-8}
» IV	—142°C / 131°K	0,26	2.10^{-9}
» V	—134°C / 139°K	0,30	4.10^{-10}

La valeur de τ_0 est calculée à partir de τ (T_M), obtenus par l'équation (1) et de W et nous avons porté, dans le tableau, les paramètres caractéristiques de la relaxation des dipôles.

L'étude de l'origine de ces pics se poursuit actuellement au laboratoire par des mesures de thermocourants de dépolarisation sur des silices traitées thermiquement et des silices de surfaces spécifiques différentes, ainsi que pour différents types d'électrodes.

M. P. Sixou nous a donné de nombreux conseils.

(*) Séance du 15 mai 1972.

(1) M. et R. Freymann, *J. Phys.*, 13, 1952, p. 589; 14, 1953, p. 203; 15, 1954, p. 82 et 165.
(2) K. Kamiyoshi et J. Ripoche, *J. Phys.*, 19, 1958, p. 943.
(3) S. Kondo et M. Muroya, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 42, 1969, p. 1165.
(4) R. L. Mc Intosh, *Dielectric behavior of physically adsorbed gases*, Marcel Dekker, 1966.
(5) C. Bucci et R. Fieschi, *Phys. Rev. Lett.*, 12, 1964, p. 16.
(6) P. Dansas et P. Sixou, *Comptes rendus*, 266, série B, 1968, p. 459.
(7) P. Dansas, S. Mounier et P. Sixou, *Comptes rendus*, 267, série B, 1968, p. 1223.
(8) M. Jaffrain, P. Dansas et P. Sixou, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 841.
(9) C. Laj, *Thèse*, Orsay, 1969.
(10) T. Takamatsu et E. Fukuda, *Polymer J.*, 1, 1970, p. 101.
(11) T. Nedetzka, M. Reichle, A. Mayer et H. Vogel, *J. Phys. Chem.*, 74, 1970, p. 2652 et 2659.

Centre de Recherches sur la Physicochimie des Surfaces solides, C. N. R. S., 24, avenue du Président-Kennedy, 68-Mulhouse 02, Haut-Rhin.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Étude cinétique et morphologique de la sulfuration de la chalcosine en covellite.* Note (*) de MM. **Guy Pawlowski**, **Jean-Claude Colson** et **Pierre Barret**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'étude cinétique et morphologique de la sulfuration de la chalcosine en covellite montre que la moitié des ions cuivreux transformés en ions cuivriques se met en place dans une couche protectrice externe par un processus de diffusion par lacunes cationiques, tandis que l'autre moitié participe sur place à la transformation du reste du substrat. Des hypothèses sur la période initiale sont avancées.

Nos études antérieures [(1), (2)] de la croissance d'une couche protectrice de sulfure métallique sur des fils polycristallins et des trichites ont permis d'établir que la résorption du métal débutait au voisinage de l'interface métal-sulfure, et non dans l'axe du fil, et de préciser le mécanisme par lequel elle se poursuivait (3). Il reste en fin de réaction un tube de sulfure dont le rayon intérieur est égal au rayon initial r_0 du fil métallique.

Nous avons complété ces travaux par l'étude de la transformation d'un tube de sulfure de cuivre monovalent ainsi préparé en sulfure de cuivre divalent.

A. Dans un premier temps, nous avons étudié expérimentalement la cinétique de la transformation en mettant en œuvre les techniques que nous utilisons habituellement au laboratoire et déjà souvent décrites (2).

Les échantillons initiaux de sulfure cuivreux orthorhombique (chalcosine, $a_0 = 11{,}8$; $b_0 = 27{,}2$; $c_0 = 22{,}7$) se présentent sous la forme de tubes fermés aux extrémités (de rayon extérieur $r_1 = 0{,}119$ mm et dont la cavité axiale cylindrique a comme rayon $r_0 = 0{,}07$ mm, *fig.* 1). Coefficient de Pilling et Bedworth dans la transformation cuivre-chalcosine : $\Delta_0 = 1{,}92$.

La sulfuration est effectuée sous une pression de 20 Torr d'un mélange H_2S/O_2 à 20 % d'oxygène en volume dans un domaine de température s'étendant de 255 à 300°C, conditions dans lesquelles la pression partielle de soufre est de l'ordre de 5.10^{-3} Torr. Conformément aux données antérieures [(1), (4), (5)], on obtient une phase finale unique : le sulfure cuivrique hexagonal (covellite, $a_0 = 3{,}792$, $c_0 = 16{,}34$). Coefficient d'expansion pour cette transformation : $\Delta_1 = 1{,}52$.

L'observation par microscopie électronique à balayage d'échantillons sectionnés après sulfuration complète permet de constater (*fig.* 2) qu'il existe deux demi-couches concentriques compactes qui ont subi un léger décollement lors du sectionnement de l'échantillon et dont la surface de séparation cylindrique a un rayon r_2 voisin du rayon extérieur r_1 du tube de chalcosine initial. Il est facile de vérifier que le rayon r_e de l'interface externe solide-gaz en fin de transformation ($\alpha \times 1$) est égal à celui que l'on aurait obtenu par sulfuration directe en covellite du fil métallique initial ($r_0 = 0{,}07$ mm), avec un coefficient d'expansion $\Delta_2 = 2{,}92$.

Dans l'hypothèse de l'égalité des volumes des deux demi-couches concentriques obtenues, le rayon r_2 de leur frontière commune serait tiré du rapport

$$x = \frac{r_2 - r_0}{r_e - r_0} = \frac{y + 1}{[2 + \sqrt{2(y^2 + 1)}]}, \quad \text{où} \quad y = \frac{r_e}{r_0}.$$

Le calcul donne $x = 0{,}58$, $r_2 = 0{,}109$ mm, valeurs en accord avec les observations expérimentales dans les limites de précision des mesures.

En outre, l'étude par diffraction des rayons X des tubes entièrement transformés et finement broyés ne permet d'identifier aucune autre raie que celles de la covellite. Donc, on peut conclure à la formation de deux

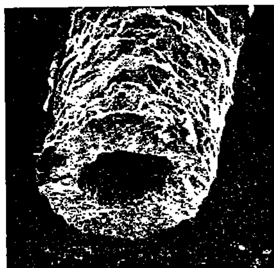


Fig. 1



Fig. 2

Fig. 1. — Chalcosine ($\alpha = 0$). (G × 200.)

Fig. 2. — Covellite ($\alpha = 1$). (G × 200.)

couches concentriques compactes de covellite, de même volume et séparées par une surface de moindre résistance.

Au point de vue cinétique, les courbes d'avancement de la réaction $\alpha = f(t)$ sont d'allure parabolique modifiée par la symétrie cylindrique des échantillons ([6]). Elles sont superposables à l'une d'entre elles dont une affinité par rapport au temps ([7]).

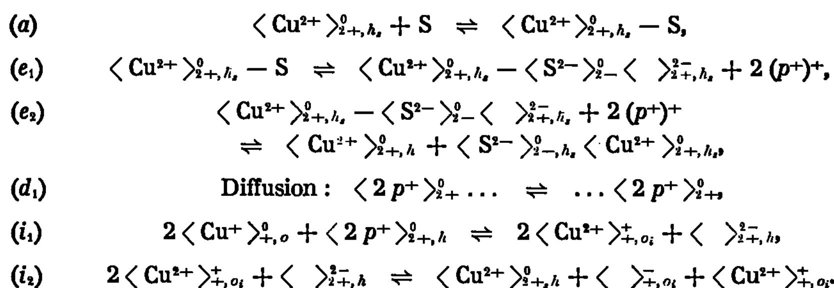
Nous donnerons dans une publication plus détaillée le calcul théorique de la vitesse globale de réaction à partir du mécanisme envisagé ci-dessous compte tenu de la forme tubulaire initiale et de la valeur du coefficient d'expansion Δ_1. Disons simplement ici qu'en admettant une diffusion par lacunes cationiques régulatrice dans la couche complète (délimitée par la surface extérieure de rayon r_e et par l'interface interne chalcosine-covellite de rayon r_i) et d'une édification de cette couche par moitié à l'interface externe et par moitié à l'interface interne, on obtient une transformée linéaire ([6]) :

$$t = A\,[F_D(\alpha) + \text{Cte}],$$

grâce à laquelle les courbes d'avancement sont parfaitement transformées en droites.

L'énergie d'activation expérimentale $E = 19$ kcal.mole^{-1} est la même que dans la sulfuration directe du cuivre en covellite par le mélange sulfure d'hydrogène-oxygène [1] ou par la vapeur de soufre [2].

B. Dans un second temps, nous avons étudié la décomposition en étapes élémentaires de la réaction de croissance de la couche de covellite (indice *h*) à partir de la couche de chalcosine (indice *o*). [La notation des sites réticulaires utilisée dûe à Besson [8], dérive de la notation de Schottky [9]] :



(*a*) $$\langle Cu^{2+} \rangle^{0}_{2+,h_e} + S \rightleftharpoons \langle Cu^{2+} \rangle^{0}_{2+,h_e} - S,$$

(*e*₁) $$\langle Cu^{2+} \rangle^{0}_{2+,h_e} - S \rightleftharpoons \langle Cu^{2+} \rangle^{0}_{2+,h_e} - \langle S^{2-} \rangle^{0}_{2-} \langle \quad \rangle^{2-}_{2+,h_e} + 2\,(p^{+})^{+},$$

(*e*₂) $$\langle Cu^{2+} \rangle^{0}_{2+,h_e} - \langle S^{2-} \rangle^{0}_{2-} \langle \quad \rangle^{2-}_{2+,h_e} + 2\,(p^{+})^{+} \rightleftharpoons \langle Cu^{2+} \rangle^{0}_{2+,h} + \langle S^{2-} \rangle^{0}_{2-,h_e} \langle Cu^{2+} \rangle^{0}_{2+,h_e},$$

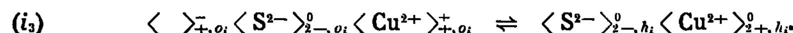
(*d*₁) $$\text{Diffusion :}\ \langle 2\,p^{+} \rangle^{0}_{2+} \ldots \rightleftharpoons \ldots \langle 2\,p^{+} \rangle^{0}_{2+},$$

(*i*₁) $$2 \langle Cu^{+} \rangle^{0}_{+,o} + \langle 2\,p^{+} \rangle^{0}_{2+,h} \rightleftharpoons 2 \langle Cu^{2+} \rangle^{+}_{+,o_i} + \langle \quad \rangle^{2-}_{2+,h},$$

(*i*₂) $$2 \langle Cu^{2+} \rangle^{+}_{+,o_i} + \langle \quad \rangle^{2-}_{2+,h} \rightleftharpoons \langle Cu^{2+} \rangle^{0}_{2+,h} + \langle \quad \rangle^{-}_{+,o_i} + \langle Cu^{2+} \rangle^{+}_{+,o_i}.$$

On voit que la lacune cationique créée à l'interface externe, est, après diffusion, comblée à l'interface interne par un cation cuivre transformé, dans le réseau de la chalcosine, en cation $\langle Cu^{2+} \rangle^{+}_{+,o_i}$ contribuant à édifier la demi-couche externe. Il reste dans ce réseau, associés à un anion $\langle S^{2-} \rangle^{0}_{2-,o_i}$ une lacune cationique monovalente $\langle \quad \rangle^{-}_{+,o_i}$ et l'autre cation cuivre, oxydé en $\langle Cu^{2+} \rangle^{+}_{+,o_i}$.

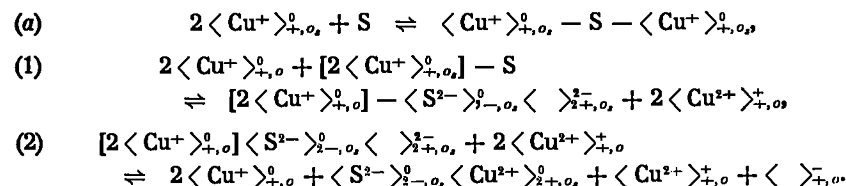
Ce défaut se résorbe à l'interface interne *i* en contribuant à la croissance, par la base, de la demi-couche interne en covellite :



(*i*₃) $$\langle \quad \rangle^{-}_{+,o_i} \langle S^{2-} \rangle^{0}_{2-,o_i} \langle Cu^{2+} \rangle^{+}_{+,o_i} \rightleftharpoons \langle S^{2-} \rangle^{0}_{2-,h_i} \langle Cu^{2+} \rangle^{0}_{2+,h_i}.$$

Dès lors, on comprend que la moitié des cations de la chalcosine alimentent la demi-couche externe de covellite et l'autre moitié la demi-couche interne.

C. Dans un troisième temps, nous avons recherché l'origine de la surface de séparation entre les deux demi-couches dans la période initiale de ce mécanisme : on peut imaginer sur une face propre d'orientation donnée d'nu monocristal de chalcosine les étapes suivantes : adsorption faible, puis forte du soufre suivie de la reconstruction d'une couche de sulfure cuivrique bidimensionnelle comme cela se passe sur certains métaux [10].



(*a*) $$2 \langle Cu^{+} \rangle^{0}_{+,o_e} + S \rightleftharpoons \langle Cu^{+} \rangle^{0}_{+,o_e} - S - \langle Cu^{+} \rangle^{0}_{+,o_e},$$

(1) $$2 \langle Cu^{+} \rangle^{0}_{+,o} + [2 \langle Cu^{+} \rangle^{0}_{+,o_e}] - S \rightleftharpoons [2 \langle Cu^{+} \rangle^{0}_{+,o}] - \langle S^{2-} \rangle^{0}_{2-,o_e} \langle \quad \rangle^{2-}_{2+,o_e} + 2 \langle Cu^{2+} \rangle^{+}_{+,o},$$

(2) $$[2 \langle Cu^{+} \rangle^{0}_{+,o}] \langle S^{2-} \rangle^{0}_{2-,o_e} \langle \quad \rangle^{2-}_{2+,o_e} + 2 \langle Cu^{2+} \rangle^{+}_{+,o} \rightleftharpoons 2 \langle Cu^{+} \rangle^{0}_{+,o} + \langle S^{2-} \rangle^{0}_{2-,o_e} \langle Cu^{2+} \rangle^{0}_{2+,o_e} + \langle Cu^{2+} \rangle^{+}_{+,o} + \langle \quad \rangle^{-}_{+,o}.$$

Cette dernière étape provoque simultanément l'enrichissement du substrat en défauts $\langle Cu^{2+} \rangle^{+}_{+,o} \langle \quad \rangle^{-}_{+,o}$ dont la sursaturation conduira à sa

propre transformation; celle-ci peut résulter, soit de la formation autonome de germes de covellite par coalescence des défauts et de leur croissance à l'interface interne ainsi créé, soit de l'épaississement de la couche de sulfure adsorbée primitive par adjonction de ces défauts à sa face interne; dans l'un et l'autre cas cette couche doit croître en même temps par sa face externe grâce à la diffusion des lacunes. Seule la première hypothèse semble compatible avec la création entre les deux demi-couches d'une surface de moindre résistance, apparaissant comme le souvenir de la surface primitive de l'échantillon de chalcosine.

L'étude des isothermes d'adsorption du soufre ^{35}S et celle de la structure de la couche adsorbée dans la période initiale par diffraction des électrons de faible énergie, maintenant entreprise, apporteront des données expérimentales plus précises pour choisir entre ces deux hypothèses.

(*) Séance du 8 mai 1972.

(1) G. Pawlowski, C. Mathiron, D. Delafosse et J. C. Colson, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 555.
(2) M. Lambertin, *Thèse*, Dijon, 1971.
(3) P. Barret, J. C. Colson, M. Lambertin, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 927.
(4) V. Wehefritz, *J. Phys. Chem.*, 26, 1960, p. 539.
(5) H. Rau, *J. Phys. Chem. Solids*, 28, 1967, p. 903.
(6) G. Pawlowski, *Thèse 3e cycle*, Dijon, 1971.
(7) P. Barret, *Cinétique hétérogène*, Gauthier-Villars, Paris, 1972.
(8) J. Besson, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 637.
(9) W. Schottky et C. Wagner, *Z. Phys. Chem.*, B 11, 1930, p. 163.
(10) J. L. Domange et J. Oudar, *Surface Science*, 11, 1968, p. 124.

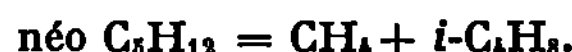
Laboratoire de Recherches
sur la Réactivité des Solides,
Faculté des Sciences,
6, boulevard Gabriel,
21-Dijon,
Côte-d'Or.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Influence accélératrice de* ClH *sur la pyrolyse du néopentane à* 480°C. Note (*) de MM. Jean Muller, François Baronnet et Michel Niclause, présentée par M. Maurice Letort.

On étudie l'influence *accélératrice* de ClH (5 à 60 Torr) sur la pyrolyse du néopentane (100 Torr) en $CH_4 + i\text{-}C_4H_8$, à 480°C et à faible avancement. Un mécanisme radicalaire en chaînes est proposé pour interpréter les résultats expérimentaux. La constante de vitesse du processus : néo $C_5H_{11}. \rightarrow i\text{-}C_4H_8 + CH_3.$ est évaluée.

Nous avons étudié, *par chromatographie gazeuse*, l'influence de ClH (5 à 60 Torr) sur la pyrolyse du néopentane, *à faible avancement*, dans un réacteur en « pyrex » (généralement « vide » : $s/v \simeq 0{,}8\ \text{cm}^{-1}$), à 480°C et à une pression initiale d'hydrocarbure de 100 Torr.

Résultats expérimentaux. — Comme Anderson et Benson ([1]), nous avons constaté que ClH *accélère* fortement la réaction primaire principale de pyrolyse du néopentane :



$$\text{néo } C_5H_{12} = CH_4 + i\text{-}C_4H_8.$$

Nous avons montré récemment ([2]) qu'après prélèvement des échantillons gazeux dans l'ampoule destinée aux analyses, il se forme, à température ambiante, du chlorure de tertiobutyle, par réaction d'addition de ClH sur $i\text{-}C_4H_8$ provenant de la décomposition du néopentane. Aussi avons-nous utilisé le dosage de CH_4 (et non celui de $i\text{-}C_4H_8$) pour déterminer l'avancement de la réaction de pyrolyse du néopentane en présence de ClH.

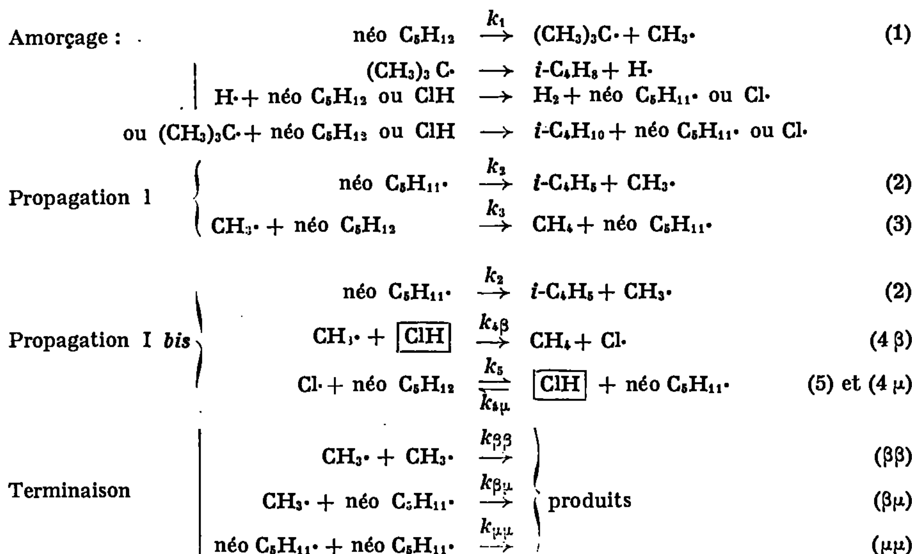
Désignons par $(V_0)_{\text{ClH}}$ et par V_0 les vitesses initiales de formation de CH_4, en présence ou en l'absence de ClH (respectivement), toutes autres choses égales par ailleurs (480°C et 100 Torr de néopentane). Nos résultats expérimentaux sont compatibles avec une loi du type :

$$\text{(A)} \qquad \frac{(V_0)_{\text{ClH}}}{V_0} \simeq \frac{1 + ax}{1 + bx}$$

en posant : $x = (\text{ClH})_0/(\text{néo } C_5H_{12})_0$ et avec : $a \simeq 68$ et $b \simeq 2{,}5$ ([3]).

Les résultats obtenus dans un réacteur « garni » ($s/v \simeq 10{,}5\ \text{cm}^{-1}$) ne sont pas notablement différents de ceux obtenus dans un réacteur « vide » ($s/v \simeq 0{,}8\ \text{cm}^{-1}$). Par ailleurs, des mesures par spectrophotométrie infrarouge permettent d'estimer qu'il n'y a pas de consommation appréciable de ClH à l'intérieur du réacteur à 480°C.

INTERPRÉTATION. — Nos résultats expérimentaux peuvent être interprétés à l'aide du *mécanisme radicalaire en chaînes* suivant :



Amorçage :

$$\text{néo } C_5H_{12} \xrightarrow{k_1} (CH_3)_3C\cdot + CH_3\cdot \quad (1)$$

$$(CH_3)_3C\cdot \longrightarrow i\text{-}C_4H_8 + H\cdot$$

$$H\cdot + \text{néo } C_5H_{12} \text{ ou } ClH \longrightarrow H_2 + \text{néo } C_5H_{11}\cdot \text{ ou } Cl\cdot$$

$$\text{ou } (CH_3)_3C\cdot + \text{néo } C_5H_{12} \text{ ou } ClH \longrightarrow i\text{-}C_4H_{10} + \text{néo } C_5H_{11}\cdot \text{ ou } Cl\cdot$$

Propagation I

$$\text{néo } C_5H_{11}\cdot \xrightarrow{k_2} i\text{-}C_4H_8 + CH_3\cdot \quad (2)$$

$$CH_3\cdot + \text{néo } C_5H_{12} \xrightarrow{k_3} CH_4 + \text{néo } C_5H_{11}\cdot \quad (3)$$

Propagation I *bis*

$$\text{néo } C_5H_{11}\cdot \xrightarrow{k_2} i\text{-}C_4H_8 + CH_3\cdot \quad (2)$$

$$CH_3\cdot + \boxed{ClH} \xrightarrow{k_{4\beta}} CH_4 + Cl\cdot \quad (4\beta)$$

$$Cl\cdot + \text{néo } C_5H_{12} \underset{k_{4\mu}}{\overset{k_5}{\rightleftharpoons}} \boxed{ClH} + \text{néo } C_5H_{11}\cdot \quad (5) \text{ et } (4\mu)$$

Terminaison

$$CH_3\cdot + CH_3\cdot \xrightarrow{k_{\beta\beta}} \text{produits} \quad (\beta\beta)$$

$$CH_3\cdot + \text{néo } C_5H_{11}\cdot \xrightarrow{k_{\beta\mu}} \text{produits} \quad (\beta\mu)$$

$$\text{néo } C_5H_{11}\cdot + \text{néo } C_5H_{11}\cdot \xrightarrow{k_{\mu\mu}} \text{produits} \quad (\mu\mu)$$

Ce schéma réactionnel apparaît comme un *cas particulier limite* du mécanisme général « μH, YH » qui a été proposé et analysé au laboratoire [4], pour tenter de donner une représentation synthétique de l'influence — accélératrice ou inhibitrice — de corps hydrogénés (YH) sur la pyrolyse de substances organiques (μH). En effet, le schéma écrit ci-dessus implique que l'on ait [4] :

$$k_3 (\text{néo } C_5H_{12})_0 \ll k_2 \ll k_5 (\text{néo } C_5H_{12})_0$$

La première inégalité est effectivement vérifiée [[5], [6]]; nous verrons que, dans nos conditions expérimentales, on a :

$$\frac{k_2}{k_3 (\text{néo } C_5H_{12})_0} \simeq 27.$$

La seconde inégalité est également vérifiée, car l'atome libre Cl· est *beaucoup plus réactif* que le radical libre $CH_3\cdot$ vis-à-vis du néopentane [7] : $k_5/k_3 \simeq 10^{5,3}$ (à 480°C).
Les deux inégalités précédentes ont pour conséquences que, dans la pyrolyse du néopentane pur, la termination des chaînes relève essentiellement du processus ($\beta\beta$) et qu'en présence de ClH, les nouveaux processus de terminaison qui apparaissent sont les processus ($\beta\mu$) et ($\mu\mu$). On voit qu'en l'absence de ClH, le mécanisme écrit ci-dessus se réduit bien au schéma connu de pyrolyse du néopentane pur à l'instant initial [[5], [6]].

Le mécanisme proposé conduit effectivement à une forte *accélération*, par ClH, de la pyrolyse du néopentane selon une loi approchée [8] de

même forme que la relation expérimentale (A) et donne la signification physique des paramètres empiriques a et b :

$$a \equiv \frac{k_{4\beta}}{k_3} \quad \text{et} \quad b \equiv \left(\frac{k_{\mu\mu}}{k_{\beta\beta}}\right)^{1/2} \frac{k_{4\beta}}{k_2} (\text{néo } C_5H_{12})_0 \quad (^9).$$

Dans le schéma proposé, ClH n'est pas consommé, en accord avec nos observations. On peut donc bien parler d'une *catalyse* (par transfert d'hydrogène) de la pyrolyse en chaînes du néopentane par ClH [1].

DISCUSSION. — Connaissant $E_3 \simeq 10$ kcal/mole [[7], [10]] et supposant $A_3 \simeq A_{4\beta}$, on peut estimer $E_{4\beta}$ à partir de la valeur expérimentale de $a \equiv k_{4\beta}/k_3 \simeq 68$ (à 480°C) : $E_{4\beta} = 3,7$ kcal/mole; cette valeur est comparable à celles données par la littérature : $2,3 \leq E_{4\beta}$ kcal/mole ≤ 5 [11].

Par ailleurs, les valeurs expérimentales des paramètres a et b permettent une estimation de la constante de vitesse k_2 à 480°C. En effet, on a

$$\frac{a}{b} \equiv \left(\frac{k_{\beta\beta}}{k_{\mu\mu}}\right)^{1/2} \frac{k_2}{k_3 (\text{néo } C_5H_{12})_0} \simeq 27,2.$$

Connaissant $(\text{néo } C_5H_{12})_0$ et k_3 [[7], [10]] et supposant $k_{\beta\beta} \simeq k_{\mu\mu}$, on en déduit : $k_2 \simeq 10^{4,2}$ s^{-1} (à 480°C).

Or les données énergétiques [12] conduisent à penser que E_2 est voisin de 30 kcal/mole. D'où l'expression approximative de la constante de vitesse k_2 :

$$k_2 \simeq 10^{13} \exp\left(-\frac{30\,000}{RT}\right) \text{s}^{-1}.$$

Cette relation diffère un peu des expressions proposées jusqu'ici [[1], [13]].

(*) Séance du 3 mai 1972.

(1) K. H. ANDERSON et S. W. BENSON, *J. Chem. Phys.*, 40, 1964, p. 3747.

(2) J. MULLER, J. C. ANDRÉ, F. BARONNET et M. NICLAUSE, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 566.

(3) Les valeurs des paramètres a et b ont été déterminées par une méthode de linéarisation ou par optimisation sur ordinateur.

(4) M. NICLAUSE, R. MARTIN, F. BARONNET et G. SCACCHI, *Rev. Inst. Fr. Pétrole*, 21, 1966, p. 1724.

(5) F. BARONNET, M. DZIERZYNSKI, R. MARTIN et M. NICLAUSE, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 937. — F. BARONNET, M. DZIERZYNSKI, G. M. CÔME, R. MARTIN et M. NICLAUSE, *Symposium Intern. « Gas Kinetics »*, Szeged (Hongrie), 8-11 juillet 1969, p. 73; *Intern. J. Chem. Kinetics*, 3, 1971, p. 197. — F. BARONNET, *Thèse de Doctorat ès Sciences physiques*, Nancy, 1970.

(6) M. P. HALSTEAD, R. S. KONAR, D. A. LEATHARD, R. M. MARSHALL et J. H. PURNELL, *Proc. Roy Soc.*, A 310, 1969, p. 525.

(7) A. F. TROTMAN-DICKENSON et G. S. MILNE, *Tables of Bimolecular Gas Reactions*, N. B. S., 1967.

(8) Cette loi demeure valable tant que l'on a

$$\frac{(\mathrm{ClH})_0}{(\text{néo } \mathrm{C_5H_{12}})_0} \ll \frac{k_5}{k_{4\mu}} \quad (4).$$

(9) En supposant, en première approximation, que l'on a $k_{\beta\mu} \simeq 2\,(k_{\beta\beta}\,k_{\mu\mu})^{1/2}$.

(10) A. F. Trotman-Dickenson et E. W. R. Steacie, *J. Phys. Chem.*, 55, 1951, p. 908. — A. F. Trotman-Dickenson, J. R. Birchard et E. W. R. Steacie, *J. Chem. Phys.*, 19, 1951, p. 163.

(11) V. N. Kondratiev, *Constantes de vitesses de réactions gazeuses*, Moscou, 1970.

(12) J. A. Kerr, *Chem. Rev.*, 66, 1966, p. 465. — F. D. Rossini et coll., *A. P. I. Tables*, Carnegie Press, Pittsburgh, 1953.

(13) S. W. Benson et H. E. O'Neal, NSRDS-NBS 21, 1970.

I. N. P. (ENSIC)
et Université I de Nancy,
Département de Chimie physique
et de Pétrolochimie,
E. R. A n° 136 *du C. N. R. S.,*
1, *rue Grandville,*
54-*Nancy*-01,
Meurthe-et-Moselle.

ÉLECTROCHIMIE. — *Réduction électrochimique des composés oxygénés superficiels d'une électrode d'or monocristalline d'orientation* (111) *au contact de solutions de sulfate de potassium ou d'acide sulfurique.* Note (*) de Mlle **Micheline Sotto**, présentée par M. Georges Champetier.

On a montré par la méthode de chronoampérométrie à variation linéaire de potentiel que la réduction électrochimique des composés superficiels formés anodiquement sur des électrodes d'or d'orientation cristallographique (111) au contact de solutions de sulfate de potassium et d'acide sulfurique à différentes températures a lieu en plusieurs étapes.

On a étudié l'influence du pH de la solution sur la cinétique de réduction des composés oxygénés formés au cours d'un balayage anodique (solutions pures de sulfate de potassium 0,05 M et solutions d'acide sulfurique 0,1 M) aux températures de 50, 30 et 2°C [1].

La préparation des surfaces et celles des solutions [2] ainsi que le dispositif expérimental de mesure [3] ont déjà été décrits. Pour obtenir des courbes intensité-potentiel I (E) qui n'évoluent plus au cours du temps, l'électrode — quel que soit son traitement antérieur — est soumise à 30°C à un certain nombre de cycles de polarisation et à des préanodisations plus ou moins prolongées : 5 à 10 mn à + 1,4 V (e. c. s.) pour une solution aérée de sulfate de potassium, et à + 1,7 V (e. c. s.) pour une solution désaérée d'acide sulfurique.

Sur la figure 1, nous avons montré l'influence de la température sur la forme des courbes I (E) obtenues avec une électrode au contact de solutions pures de sulfate de potassium fortement agitées, le domaine de polarisation et la vitesse de balayage étant identiques aux trois températures étudiées : trois pics de courant A, B, C pouvant caractériser trois étapes réactionnelles, apparaissent à la température de 2°C; on ne distingue plus que deux étapes à 30°C et une seule à 50°C.

On a pu cependant mettre en évidence l'existence de ces trois étapes à la température de 30°C par l'expérience suivante : pour différentes valeurs de la borne anodique du domaine de polarisation, on a enregistré les courbes de réduction correspondantes (*fig.* 2, *a*); pour de faibles recouvrements de l'électrode, obtenus, par exemple, pour une valeur de borne anodique de + 0,94 V (e. c. s.), on observe les trois étapes A, B, C; lorsque le taux de recouvrement croît, les étapes B et C ne sont plus séparées, c'est la raison pour laquelle on ne distingue plus que deux étapes.

Dans le cas où les étapes sont le plus aisément observables, c'est-à-dire à la température de 2°C (*fig.* 2, *b*), les étapes B et C apparaissent les premières pour une valeur de borne anodique inférieure à + 1,08 V (e. c. s.); pour une borne anodique supérieure, l'étape A apparaît, dissimulant peu à peu l'étape B. Dès l'apparition de l'étape A, le maximum de courant résultant de la superposition des deux étapes A et B se déplace vers des valeurs plus anodiques, ce qui signifie que l'étape A devient plus impor-

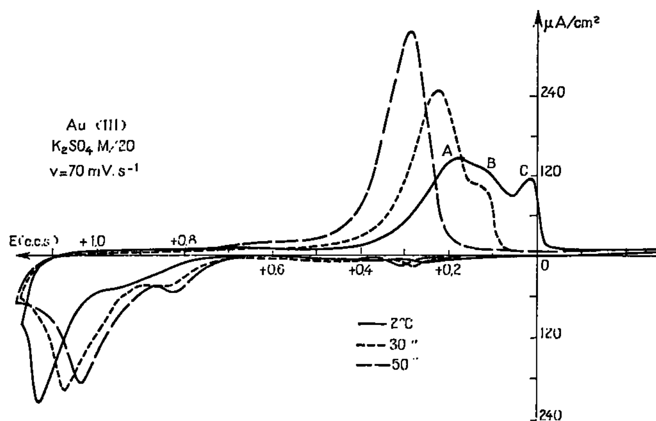


Fig. 1

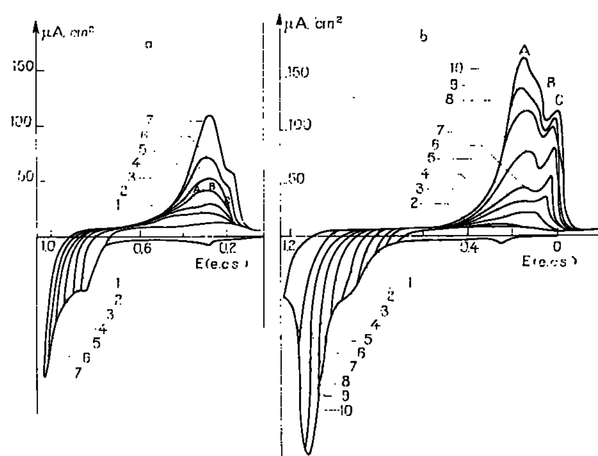


Fig. 2. — Variation de la borne anodique du domaine de polarisation. Solution de K_2SO_4. Vitesse de balayage : 70 mV.s⁻¹.

(*a*) 30°C. — 1 : + 0,75; 2 : + 0,86; 3 : + 0,90; 4 : + 0,94; 5 : + 0,99; 6 : + 1,01; 7 : + 1,07 V (e. c. s.).

(*b*) 2°C. — 1 : + 0,73; 2 : + 0,78; 3 : + 0,82; 4 : + 0,90; 5 : + 0,96; 6 : + 1,02; 7 : + 1,08; 8 : + 1,13; 9 : + 1,17; 10 : + 1,23 V (e. c. s.).

tante que l'étape B; en continuant à augmenter la quantité d'oxyde superficiel, le maximum de courant prend des valeurs de plus en plus cathodiques, l'oxyde superficiel est plus difficilement réductible quand sa quantité augmente à la surface de l'électrode, ce phénomène a déjà été mentionné ([1]).

Nous avons pu mettre également en évidence l'existence de ces trois étapes en suivant la forme des pics de réduction pour des recouvrements décroissants de l'oxyde superficiel; ce résultat étant obtenu par un arrêt

du balayage cathodique à une valeur de la tension située dans le pic de réduction de manière à provoquer une réduction partielle. On a représenté, sur la figure 3, *a*, les courbes de réduction obtenues après différents temps d'arrêt au potentiel de + 0,35 V (e. c. s.) pour un domaine de polarisation de + 1,19 à — 0,52 V (e. c. s.) et une solution de sulfate de potassium à la température de 2°C; le comportement des maximums de courant quand la quantité d'oxyde superficiel décroît est identique à ceux

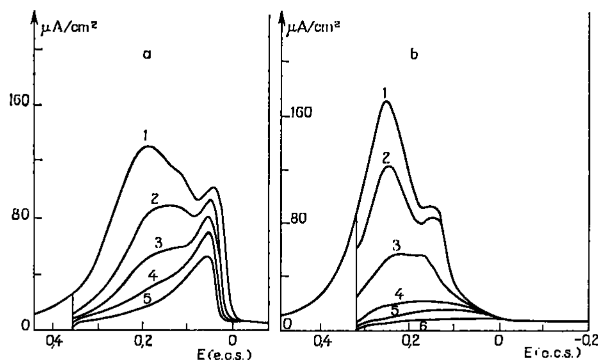


Fig. 3. — Arrêt du balayage cathodique.
Solution de K_2SO_4. Vitesse de balayage : 70 mV.s^{-1}.

(*a*) 2°C. — 1 : balayage permanent; 2 : 10 s; 3 : 20 s; 4 : 30 s; 5 : 40 s.
(*b*) 30°C. — 1 : balayage permanent; 2 : 2 s; 3 : 4 s; 4 : 10 s; 5 : 15 s; 6 : 40 s.

obtenus quand le taux de recouvrement croît à la surface de l'électrode : l'étape A la plus anodique disparaît la première mettant ainsi en évidence l'étape B puisque le potentiel E_m du maximum de courant se déplace vers des potentiels plus cathodiques, le pic B disparaît alors après un arrêt de 40 s isolant l'étape C la plus cathodique; l'étape C ne peut être isolée que pour des conditions expérimentales précises [basse température et borne anodique supérieure à — 0,96 V (e. c. s.)].

A la température de 30°C, les courbes de réduction obtenues après un arrêt du balayage cathodique à une valeur de + 0,32 V (e. c. s.) et pour un domaine de polarisation de + 1,24 à — 0,52 V (e. c. s.), sont représentées sur la figure 3, *b*.

A la température de 50°C, la formation et la destruction des composés superficiels deviennent moins irréversibles et les trois étapes de réduction ne sont plus discernables quelle que soit la méthode d'observation.

Il est intéressant de constater que l'étape C à 30°C (isolable à 2°C) n'est pas un « artefact » qui serait dû, par exemple, à la variation locale du pH au niveau de l'électrode lors de la formation ou de la réduction du composé superficiel, cette variation locale de pH étant éliminée par la forte agitation de la solution de sulfate de potassium.

La réduction électrochimique des composés oxygénés formés au cours d'un balayage anodique sur des électrodes d'or d'orientation (111) au contact de solutions d'acide sulfurique 0,1 M à différentes températures a lieu également en plusieurs étapes.

La réduction des composés superficiels formés à diverses bornes anodiques ne comporte que deux étapes apparentes (*fig.* 4, *a*); cependant,

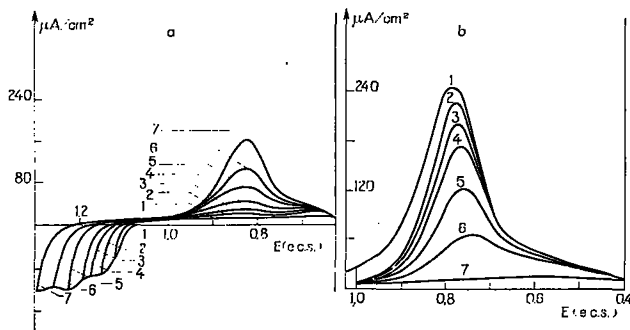


Fig. 4

(*a*) Variation de la borne anodique du domaine de polarisation. Solution de H_2SO_4 à 30°C; 70 mV.s⁻¹. 1 : + 1,13; 2 : + 1,16; 3 : + 1,18; 4 : + 1,2; 5 : + 1,23; 6 : + 1,26; 7 : + 1,30 V/(e. c. s.).

(*b*) Arrêt du balayage cathodique, domaine de polarisation : + 1,25 - 0,03 V/(e. c. s.); 51 mV.s⁻¹. 1 : balayage permanent; 2 : 10 s; 3 : 20 s; 4 : 30 s; 5 : 60 s; 6 : 120 s; 7 : 300 s.

nous avons pu mettre en évidence la présence de trois étapes en effectuant des réductions partielles provoquées par un arrêt du balayage cathodique à un potentiel situé dans le pic de réduction, ceci à une température de 2 ou 30°C, le déplacement cathodique de E_m (*fig.* 4, *b*) peut s'expliquer par l'existence de l'étape B comme dans le cas précédent.

Par la méthode de chronoampérométrie à variation linéaire de potentiel, nous avons pu montrer que la réduction électrochimique des composés oxygénés superficiels formés anodiquement au cours d'un balayage en tension imposée à l'électrode d'or d'orientation (111), a lieu en trois étapes distinctes quel que soit le pH de la solution. On peut penser que ces trois étapes correspondent à la réduction des composés de valence I, II, III de l'or.

(*) Séance du 24 avril 1972.

(1) A. HAMELIN et M. SOTTO, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 609.
(2) J. CLAVILIER, A. HAMELIN et G. VALETTE, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 221.
(3) J. CLAVILIER, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 191.
(4) S. B. BRUMMER, *J. Electrochem Soc.*, 112, 1965, p. 633.

Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S., 1, place Aristide-Briand, 92-Bellevue, Hauts-de-Seine.

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude de l'impédance d'une électrode de zinc en milieu* $ZnCl_2$-NH_4Cl. Note (*) de MM. Israël Epelboin, Étienne Lejay et Robert Wiart, présentée par M. Jean Wyart.

L'étude expérimentale, aux très basses fréquences, de l'impédance d'une électrode de zinc à l'abri de l'influence du transport de matière, met en évidence deux processus de relaxation qui peuvent être liés à l'adsorption des deux espèces Zn^+ et H^+.

Des travaux récents ont montré que pour obtenir des informations sur les processus élémentaires qui se déroulent à l'interface métal-électrolyte au cours de l'électrocristallisation ([1]) ou de la dissolution anodique ([2]), il est nécessaire que l'impédance de l'électrode soit mesurée dans un domaine de fréquences descendant jusqu'à environ 10^{-3} Hz. C'est en effet aux très basses fréquences que se manifestent les relaxations dues aux réactions de transfert de charge. De plus, l'adsorption de l'hydrogène sur l'électrode peut être à l'origine d'un processus de relaxation supplémentaire ([3]). Dans le cas du zinc, un mécanisme de transfert de charge en deux étapes successives $Zn^{2+} \rightleftharpoons Zn^+_{ads} \rightleftharpoons Zn$ a déjà été proposé ([4]). Le recouvrement de l'électrode par un intermédiaire d'adsorption, comme Zn^+_{ads}, permet de prévoir une relaxation de l'impédance en basse fréquence. Or, à notre connaissance, personne n'a mesuré l'impédance d'une électrode de zinc en basse fréquence, même dans le milieu $ZnCl_2$-NH_4Cl des piles de type Leclanché pour lequel les mesures s'arrêtent à 10 Hz et n'ont pas permis de détecter un processus de relaxation [([5]), ([6])].

Le but de cette Note est de montrer qu'effectivement l'impédance d'une électrode de zinc présente plusieurs relaxations, dans le domaine de la dissolution anodique comme dans celui de l'électrocristallisation de ce métal.

Nous utilisons une solution électrolytique de composition usuelle, NH_4Cl 2,67 M + $ZnCl_2$ 0,72 M, le pH étant ajusté à 5,2 par addition de quelques gouttes d'ammoniaque. Les produits sont d'origine « Merck », purs pour analyse. La contre-électrode est constituée par une grille de platine cylindrique, de grande surface par rapport à celle de l'électrode de travail. L'électrode de référence est une électrode au calomel en solution saturée de KCl (E. C. S.).

L'électrode de travail est un disque constitué par la section droite d'un cylindre de zinc d'axe vertical; sa surface est 0,28 cm². Cette électrode tourne suffisamment vite pour que le tracé de la courbe courant-tension ne dépende pas de sa vitesse de rotation, ce qui permet d'éliminer l'influence du transport de matière par diffusion convective. Par ailleurs, pour que

cette courbe soit reproductible. la surface de l'électrode est polie mécaniquement sur du papier 600, puis plongée pendant quelques secondes dans une solution de HCl à 50 % environ. Enfin, en raison de l'évolution rapide du courant en fonction de la tension de l'électrode, nous utilisons une régulation galvanostatique.

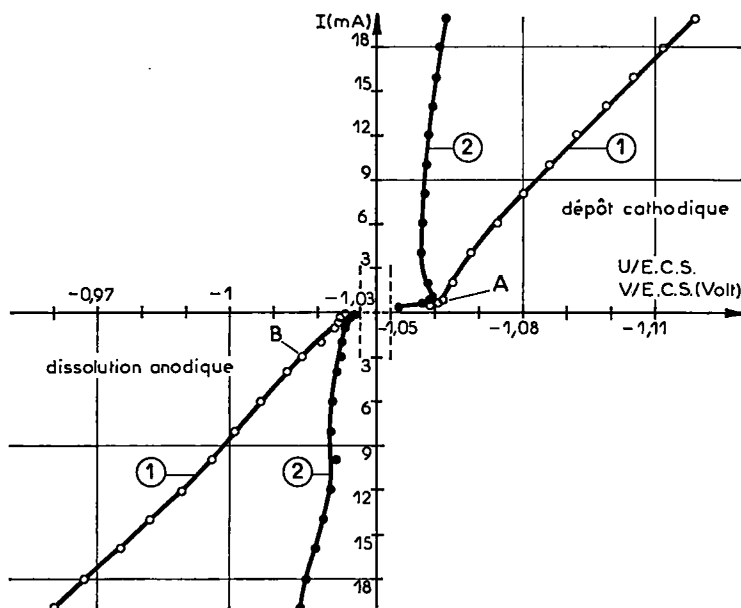


Fig. 1. — Courbe courant-tension d'une électrode de zinc (de surface 0,28 cm^2) tournant à 3 000 tr/mn en milieu NH_4Cl 2,67 M + Zn Cl_2 0,72 M, de pH 5,2.

Température : 26 ± 0,2°C. Atmosphère d'argon, qualité « Ultra pur ».

Courbe 1 : I = f(U); Courbe 2 : I = f(V).

A : I = 1 mA, U = — 1,062 V/ECS; B : I = 3 mA, U = — 1,018 V/ECS.

La courbe courant-tension stationnaire I-U correspondant à l'électrocristallisation et à la dissolution anodique du zinc est représentée sur la figure 1 (courbe 1); entre — 1,03 et — 1,05 V/ECS, le courant évolue peu en fonction de la tension et la courbe n'a pas été tracée. La courbe 2 (I-V) se déduit de la courbe 1, en corrigeant la tension mesurée U du terme de chute ohmique R_e I (la résistance R_e de l'électrolyte compris entre l'électrode de travail et l'électrode de référence est indépendante du courant et égale à 2,8 ± 0,2 Ω).

En superposant au courant continu un courant sinusoïdal de faible amplitude, nous avons déterminé l'impédance de l'électrode Z = R — j G.

Cette dernière est mesurée jusqu'à 10^{-3} Hz environ, à l'aide d'un analyseur de fonction de transfert utilisé avec un galvanostat sans déphasage interne ([7]). A titre d'exemple, nous donnons [*fig.* 2 (A)] le diagramme d'impédance tracé dans le plan complexe (R, *j* G) et correspondant au point A (de la figure 1) situé dans le domaine du dépôt cathodique. En haute fréquence, l'impédance faradique est court-circuitée par la capacité de double couche, et la partie réelle R de l'impédance tend vers la résis-

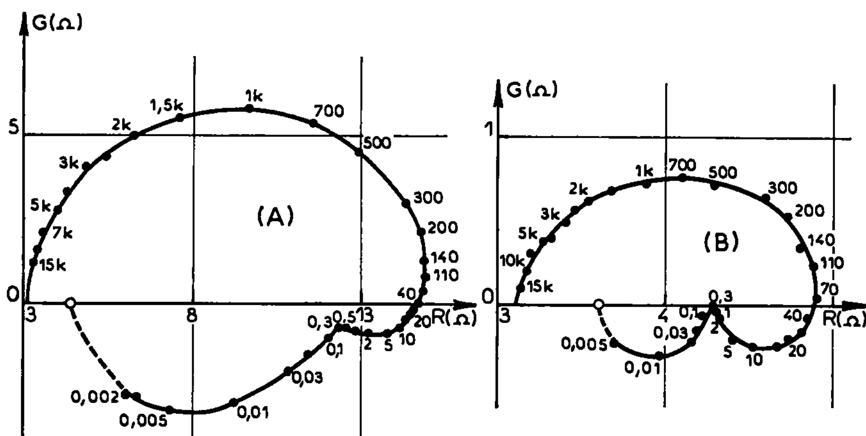


Fig. 2. — Diagrammes d'impédance [(A) et (B)] dans le plan complexe (R, *j* G) obtenus respectivement dans les conditions de polarisation des points A et B de la courbe courant-tension.

Les fréquences sont indiquées en hertz et l'axe imaginaire est orienté dans le sens capacitif.

tance R_e de l'électrolyte. Entre 15 kHz et 200 Hz environ, le diagramme est un arc de cercle dont l'intersection en basse fréquence avec l'axe réel donne la résistance de transfert R_t. La capacité, considérée en parallèle sur l'impédance faradique, diminue quand la fréquence croît : elle vaut, par exemple, 20 $\mu F/cm^2$ à 15 kHz et 40 $\mu F/cm^2$ à 1 kHz. Aux fréquences inférieures à 200 Hz, le diagramme s'écarte de l'arc de cercle, puis au-dessous de 40 Hz, l'impédance devient inductive ($G < 0$), et on met en évidence deux processus de relaxation. Le diagramme présente une première boucle inductive entre 40 et 0,5 Hz environ et une deuxième en dessous de 0,3 Hz. L'extrapolation du diagramme à fréquence nulle conduit à la résistance de polarisation R_p (1,5 Ω) correspondant à l'inverse de la pente de la courbe de polarisation. Cette résistance est très inférieure à la résistance de transfert R_t (12 Ω). Cette allure de diagramme subsiste dans le domaine de l'électrocristallisation entre 0,5 et 15 mA.

Au cours de la dissolution anodique, l'impédance présente aussi plusieurs relaxations. Ainsi, aux faibles polarisations anodiques, on retrouve la

même allure du diagramme. A titre d'exemple, nous avons représenté sur la figure 2 (B) le diagramme relevé au point B (*fig.* 1) de la courbe de polarisation.

On pourrait relier la première boucle à la relaxation du recouvrement de l'électrode par l'intermédiaire Zn^{+}_{ads} et la deuxième à l'adsorption d'hydrogène dont l'action inhibitrice en milieu acide a déjà été signalée dans la littérature [8].

(*) Séance du 15 mai 1972.

(1) I. Epelboin et R. Wiart, *J. Electrochem. Soc.*, 118, nº 10, 1971, p. 1577.
(2) I. Epelboin et M. Keddam, *J. Electrochem. Soc.*, 117, nº 8, 1970, p. 1052.
(3) I. Epelboin, M. Keddam et H. Takenouti, *J. Appl. Electrochem.*, 2, 1972, p. 71.
(4) L. Gaiser et K. E. Heusler, *Electrochim. Acta*, 15, 1970, p. 161.
(5) K. J. Euler, *Metalloberfläche*, 25, nº 1, 1971, p. 13.
(6) K. J. Euler, *Electrochim. Acta*, 17, nº 4, 1972, p. 619.
(7) C. Gabrielli, *Thèse* (à paraître).
(8) A. Vagramyan et M. Jamagortcian. *Électrocristallisation des métaux et adsorption inhibitrice*, Moscou, 1969, chap. 2.

Physique des Liquides
et Électrochimie,
Groupe de Recherche du C. N. R. S.,
associé à l'Université de Paris VI,
11, *quai Saint-Bernard,*
Tour 22,
75-*Paris,* 5e.

SPECTROCHIMIE. — *Spectre d'absorption du monoiodure de germanium au-dessous de* 2 500 Å. Note (*) de MM. **André Chatalic**, **Diodoro Iacocca** et **Guy Pannetier**, présentée par M. Paul Laffitte.

De nouvelles bandes sont photographiées en absorption dans l'ultraviolet lointain, après photolyse par éclair du tétraiodure de germanium. Elles sont attribuées au monoiodure de germanium et se classent en plusieurs systèmes ayant tous pour état inférieur le composant $X^2\Pi_{1/2}$ de l'état fondamental. La nature des états supérieurs reste indéterminée.

Le système $C^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ du monoiodure de germanium a été découvert en absorption dans notre laboratoire et indépendamment par Oldershaw et Robinson [(1), (2), (3)]. Il est situé vers 3 000 Å et n'apparaît pas dans le spectre d'émission. Celui-ci est constitué uniquement par le système visible $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$, analysé lui aussi dans notre laboratoire [(2), (4)]. Les valeurs des fréquences vibrationnelles ω_e'' déduites de ces analyses sont respectivement 245,7 et 246,3 cm^{-1}.

Récemment, de nouveaux systèmes de bandes de plusieurs monohalogénures du IVe groupe B, dont GeCl et GeBr, ont été observés au-dessous de 2 500 Å [(5), (6)]. Étant donné la grande analogie entre les spectres de ces radicaux, de tels systèmes doivent également exister pour le monoiodure de germanium.

Nous en photographions effectivement plusieurs, après photodissociation des vapeurs du tétraiodure GeI_4 diluées par l'hélium, dans les conditions expérimentales suivantes :

— le tube à réaction, qui contient GeI_4 solide, est placé dans un four maintenu à une température de 90°C;

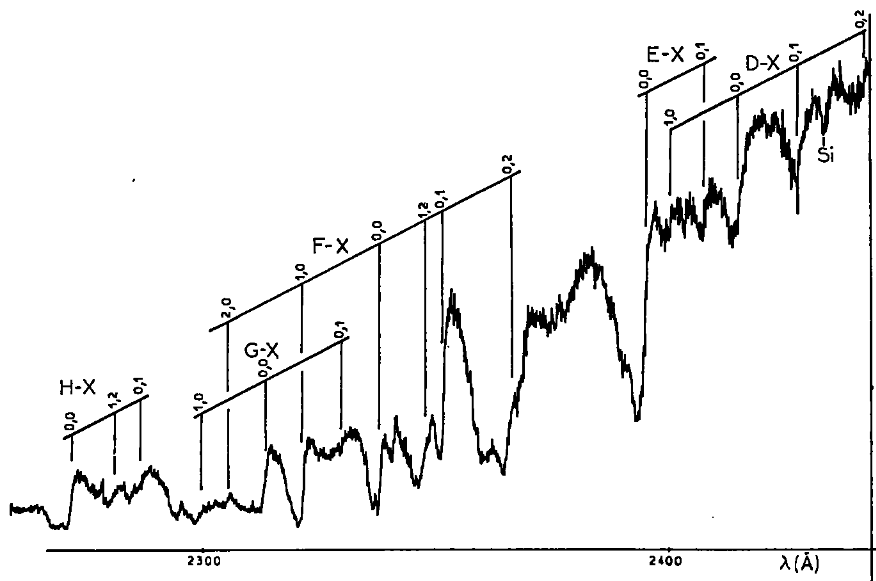
— la pression de l'hélium est 10 Torr, le retard entre les deux éclairs 20 μs et l'énergie de l'éclair photolytique 1 800 J.

Nous utilisons un spectrographe très lumineux, ayant une dispersion inverse de 7,5 Å/mm à 2 400 Å, équipé de plaques « Ilford Q2 » suffisamment sensibles dans l'extrême ultraviolet. Cependant, le fond continu d'absorption du tétraiodure non photolysé est intense au-dessous de 2 500 Å et, pour une même pose, nous devons répéter un grand nombre d'éclairs pour le percer. Ceci explique que nous n'ayons rien observé dans cette région spectrale lors de nos expériences antérieures, puisqu'elles étaient réalisées avec un spectrographe beaucoup moins lumineux.

Nous observons les nouvelles bandes entre 2 480 et 2 250 Å, limite jusqu'à laquelle nous pouvons percer le continuum de GeI_4. Elles sont

toutes dégradées vers le violet. Nous les attribuons au monoiodure de germanium car :

— elles évoluent dans le temps comme le système déjà connu $C^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ de GeI : leur intensité est maximale 20 µs après le début de l'éclair photolytique et elles disparaissent au bout de 200 µs;



Enregistrement microdensitométrique
du spectre du monoiodure de germanium en dessous de 2 500 Å.

— elles se classent en plusieurs systèmes de même état inférieur, dont la fréquence vibrationnelle est voisine de celle de l'état fondamental du monoiodure de germanium (*fig.*).

Les mesures sont réalisées sur l'enregistrement microdensitométrique. Les têtes de bandes sont souvent mal définies, ce qui entraîne des incertitudes de 5 cm^{-1} dans les repérages. Pour quelques bandes très diffuses, nous ne pouvons donner que la longueur d'onde du maximum d'absorption (Tableau).

Au voisinage de 2 415 Å, nous observons un premier groupe de bandes, parmi lesquelles nous distinguons facilement une progression de l'état inférieur (système D-X). Vers les courtes longueurs d'ondes, l'attribution de la (1, 0) est moins évidente : si nous choisissons la bande intense à 41 751 cm^{-1}, nous obtenons une valeur $\Delta G = 361$ cm^{-1} qui nous semble un peu grande par rapport à la fréquence de l'état fondamental de la molécule. Nous pensons que cette bande constitue plutôt la (0, 0) d'un

autre système, E-X, et que la (1, 0) que nous cherchons est la bande faible à 41656 cm^{-1}. Les valeurs des constantes de l'état D sont alors :

$$T_e \simeq 41\,380 \text{ cm}^{-1}, \qquad \omega_e \simeq 266 \text{ cm}^{-1}.$$

Dans ce système, comme dans ceux qui sont analysés ci-dessous, nous admettons que les transitions se font vers les niveaux vibrationnels les plus bas de l'état supérieur. La dispersion utilisée ne permet pas de séparer les différentes têtes isotopiques, et nous ne pouvons donc pas nous appuyer sur leur étude pour établir la numérotation vibrationnelle.

TABLEAU

Longueurs d'onde et nombres d'onde des têtes de bandes du monoiodure de germanium

Classification	λ (Å)	ν (cm^{-1})
D-X (0, 2)	2 445,3	40 885
	2 441,1	40 902
	2 431,0	41 123
D-X (0, 1)	2 429,8	41 143
	2 416,8	41 364
D-X (0, 0)	2 415,3	41 390
E-X (0, 1)	2 408,2	41 512
	2 403,0	41 602
D-X (1, 0)	2 399,9	41 656
E-X (0, 0)	2 394,4	41 751
	2 388,6	41 853 (*)
	2 367,2	42 231
F-X (0, 2)	2 363,9	42 290
	2 358,4	42 389 (*)
F-X (0, 1)	2 350,4	42 533
F-X (1, 2)	2 347,4	42 587
	2 346,0	42 613
G-X (0, 2)	2 340,5	42 713
F-X (0, 0)	2 336,9	42 778
G-X (0, 1)	2 326,5	42 970 (*)
F-X (1, 0)	2 321,2	43 068
G-X (0, 0)	2 313,8	43 206
F-X (2, 0)	2 305,8	43 356
G-X (1, 0)	2 300,4	43 457
H-X (0, 1)	2 288,1	43 691
H-X (1, 2)	2 283,1	43 787
H-X (0, 0)	2 275,5	43 933

(*) Bande très diffuse, mesurée au maximum d'absorption.

Entre 2 300 et 2 370 Å, nous trouvons un autre groupe de bandes. Les plus intenses se classent en un troisième système, F-X. Les constantes de l'état supérieur sont :

$$T_e \simeq 42\,756 \text{ cm}^{-1}, \qquad \omega_e \simeq 290 \text{ cm}^{-1}.$$

Dans cette région, la bande intense à 43 206 cm^{-1} pourrait constituer la (0, 0) d'un quatrième système, G-X, puisque l'on repère vers le rouge deux autres bandes faibles situées à 250 et 490 cm^{-1} d'elle.

Enfin, à l'extrême limite ultraviolette du spectre, un dernier système est constitué par les bandes (0, 0), (0, 1) et (1, 2).

Toutes ces transitions se font à partir du composant $X^2\,\Pi_{1/2}$ de l'état fondamental. Un certain nombre de bandes ne sont pas classées. La plupart d'entre elles sont faibles et pourraient appartenir à des sous-systèmes ayant pour état inférieur le composant $X^2\,\Pi_{3/2}$.

Ces analyses vibrationnelles ne permettent pas de déterminer la nature des états supérieurs. Et comme ceux-ci ne sont généralement pas identifiés pour les systèmes analogues des autres monohalogénures du IVe groupe B, les comparaisons sont impossibles. Seule une étude à haute résolution pourrait nous fournir des informations supplémentaires. Mais la nécessité d'utiliser un spectrographe très lumineux nous interdit de l'envisager.

(*) Séance du 15 mai 1972.

(1) A. CHATALIC, P. DESCHAMPS et G. PANNETIER, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 948.

(2) A. CHATALIC, P. DESCHAMPS et G. PANNETIER, *J. Chim. Phys.*, 9, 1970, p. 1567.

(3) G. A. OLDERSHAW et K. ROBINSON, *Trans. Faraday Soc.*, 64, 1968, p. 2256.

(4) A. CHATALIC, P. DESCHAMPS et G. PANNETIER, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1167.

(5) G. A. OLDERSHAW et K. ROBINSON, *Trans. Faraday Soc.*, 66, 1970, p. 532.

(6) G. A. OLDERSHAW et K. ROBINSON, *Trans. Faraday Soc.*, 67, 1971, p. 2499.

Laboratoire de Cinétique chimique,
Université de Paris VI,
E. R. A. au C. N. R. S. nº 24,
1, *rue Guy-de-la-Brosse,*
75-*Paris*, 5e.

MÉTALLURGIE. — *Mécanismes de la prise de contact avec l'eau pure d'une éprouvette de trempe portée à haute température.* Note (*) de MM. François Moreaux et Gérard Beck, présentée par M. Georges Chaudron.

Lorsqu'on trempe dans de l'eau en ébullition [(1), (2)] une éprouvette d'un métal oxydé ou non dont la surface a un pouvoir émissif supérieur à 0,05, le film de caléfaction se forme immédiatement grâce au flux de chaleur transmis par rayonnement. Cependant, une éprouvette d'argent, dont le pouvoir émissif est de l'ordre de 0,03, entre en contact direct avec le liquide pendant un temps très court.

L'étude expérimentale de la période de contact initial entre une éprouvette de trempe et un liquide vaporisable n'avait jamais été faite jusqu'ici par suite de la fugacité des phénomènes et de l'insuffisance des techniques d'enregistrement utilisées. Nous avons adapté deux méthodes qui

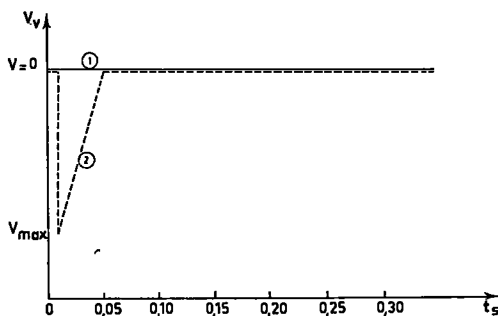


Fig. 1. — Enregistrement, en fonction du temps, des variations de la tension aux bornes d'une résistance montée en série dans le circuit de la cellule à électrolyse, montrant :

(1) l'absence de mouillage de la surface;

(2) un bref mouillage à l'instant initial (ε très faible).

permettent de combler cette lacune : une méthode conductimétrique et une technique de cinématographie ultra-rapide.

La première consiste à établir une différence de potentiel de quelques volts entre le métal et l'eau que l'on rend conductrice par addition de chlorure de sodium. Une concentration de 1 % est suffisante et ne perturbe pratiquement pas les propriétés de vaporisation de l'eau. En l'absence de toute couche de caléfaction, le courant électrique passe. En présence d'une couche il est pratiquement bloqué. Un enregistreur galvanométrique de très faible inertie permet d'obtenir les courbes de la figure 1. En présence d'une couche de caléfaction due au rayonnement,

on obtient la courbe (1). Si la caléfaction apparaît après un contact transitoire, on obtient la courbe (2).

La cinématographie ultra-rapide à la cadence de 7 500 images/s confirme d'ailleurs l'existence de ces deux modes de contact (schémas A et B de la figure 2).

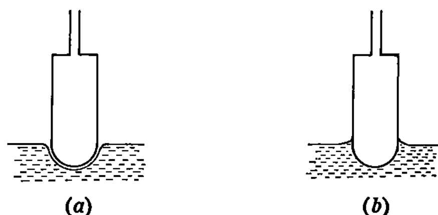


Fig. 2. — Les deux mécanismes de prise de contact entre l'éprouvette de trempe et l'eau :

(*a*) le flux de chaleur transmis par rayonnement suffit pour former le film de caléfaction. Il n'y a pas mouillage;

(*b*) la chaleur rayonnée est trop faible pour établir une couche de caléfaction avant le contact direct.

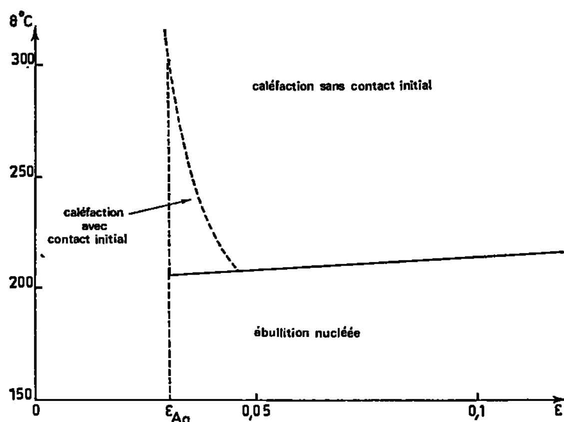


Fig. 3. — Domaine d'existence du mouillage de la surface avant l'instauration de la caléfaction.

Dans le cas de l'argent dont le pouvoir émissif est très faible, $\varepsilon = 0{,}03$ [3], on peut observer ces deux situations en effectuant des trempes à partir de températures initiales telles qu'un film de caléfaction doive se former [4]. Tous les métaux usuels qui sont couverts d'une couche d'oxyde dont le pouvoir émissif est de l'ordre de 10 fois supérieur se couvrent d'une couche de caléfaction avant leur contact avec le liquide grâce à l'important flux de chaleur transmis par rayonnement. Dans ces conditions, il n'y a jamais contact direct entre l'éprouvette métallique et le liquide.

La figure 3 définit, dans une représentation température-pouvoir émissif, trois domaines dans lesquels la prise de contact entre le solide

et le liquide est différente. Aux plus basses températures l'ébullition nucléée s'instaure dès le contact; aux températures élevées, la caléfaction s'établit immédiatement dès l'instant que le pouvoir émissif de la surface solide est supérieur à 0,05, ce qui est précisément le cas des métaux couverts d'une couche d'oxyde. Seul, parmi les métaux que nous avons essayés jusqu'ici, l'argent peut entrer dès l'instant initial en contact direct avec le liquide, qu'il apparaisse ou non un film de caléfaction.

Les cas de mouillage de la surface de l'éprouvette métallique avant l'établissement de la couche de caléfaction dans l'eau en ébullition sont peu nombreux. Il faut, d'une part que le pouvoir émissif de la surface ε soit faible et, d'autre part, que la température initiale de trempe soit suffisante pour donner lieu à la caléfaction (4). En pratique, il n'existe jamais de mouillage de la surface solide, quelle que soit la valeur de ε, dès que l'eau est prise à une température égale ou inférieure à 85°C.

C'est pour cette raison que, dès l'instant où un film de caléfaction doit se former, les conséquences métallurgiques du choc thermique initial sont négligeables devant celles de la transition caléfaction-ébullition nucléée.

(*) Séance du 8 mai 1972.

(1) G. Beck, *Comptes rendus*, 265, série B, 1967, p. 793.
(2) G. Beck, *Thèses*, Nancy, 1968.
(3) W. H. Mc Adams, *Transmission de la chaleur*, Dunod, Paris, 1961, p. 524.
(4) F. Moreaux et G. Beck, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 74.

Laboratoire de Métallurgie
de l'E. N. S. M. I. M.
associé au C. N. R. S.,
sous le n° 159,
parc de Saurupt, 54-Nancy,
Meurthe-et-Moselle.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Contribution à l'étude de l'isomérisation* cis-trans *au cours de la polycondensation d'anhydrides maléïques substitués et de diols.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Liard**, **Bruno Jasse** et **Raymond Poisson**, présentée par M. Georges Champetier.

La polycondensation thermique d'anhydrides maléïques substitués en présence de diols s'accompagne d'une isomérisation plus ou moins importante de la configuration *cis*.
Cette isomérisation a été analysée au moyen de la résonance magnétique nucléaire.
Les résultats ont montré une très nette influence du substituant sur le pourcentage final de doubles liaisons *trans*.

L'isomérisation *cis-trans*, qui se manifeste lors de la préparation des polyesters à base d'anhydride maléïque, par polycondensation thermique avec un diol, a déjà fait l'objet de plusieurs déterminations, suivant différentes méthodes.

Tableau

Déplacements chimiques des protons cis *et* trans
δ : parties par million/TMS

δ (H)	MONOMÈRES		δ (CIS)	δ (TRANS)
ANHYDRIDE	ANHYDRIDE	DIOL	(CHAINE)	
7,10	H, H ; O= =O ; O	$HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH$	6,43	6,83
		$HO\,CH_2CH_2OCH_2CH_2OH$	6,46	6,88
2,10	CH_3, CH_3 ; O= =O ; O	$HO\,CH_2\,CH_2\,OH$	2,07	1,94
		$HO\,CH_2CH_2OCH_2CH_2OH$	2,07	1,96
7,05	H, Cl ; O= =O ; O	$HO\,CH_2\,CH_2\,OH$	6,36	6,87
		$HO\,CH_2CH_2OCH_2CH_2OH$	6,34	6,86
7,22	H, Br ; O= =O ; O	$HOCH_2\,CH_2\,OH$	6,54	7,52
		$HO\,CH_2CH_2O\,CH_2CH_2OH$	6,53	7,52

La polarographie, utilisée d'abord [(1), (3), (4), (5)] nécessite l'hydrolyse des polymères en milieu basique; les formes *cis* et *trans* de l'acide butène dioïque peuvent ainsi être dosées quantitativement ($E_{1/2}$, *cis* : — 1,33 V; *trans* : — 1,56 V).

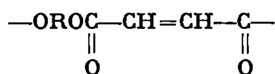
La spectrographie infrarouge permet une étude qualitative [2], et même quantitative [[6], [8]], de l'isomérisation, à l'aide des bandes d'absorption suivantes :

— vibration du CH « hors du plan » : *cis*, 675 cm^{-1}; *trans*, 980 cm^{-1};
— vibration du CH « dans le plan » : *cis*, 1395 cm^{-1}; *trans*, 1342 cm^{-1}.

La résonance magnétique nucléaire est une méthode de choix pour aborder un tel problème; L. G. Curtis et coll. [7] l'ont utilisée dans le cas de l'anhydride maléïque, et nous avons étendu l'emploi de cette technique à l'étude de polyesters d'anhydrides maléïques monosubstitués et disubstitués.

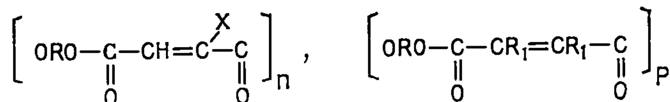
Le tableau indique les déplacements chimiques (δ) moyens des protons éthyléniques *cis* et *trans*, en parties par million par rapport au tétraméthylsilane (TMS); ces valeurs varient légèrement ($\Delta_{max} = \pm 0{,}05.10^{-6}$) suivant le diol utilisé, et dans le cas de substances modèles constituées par les diesters méthyliques, mais sont suffisamment différentes pour permettre le dosage.

Les études antérieures sur l'anhydride maléïque ont mis en évidence l'influence de plusieurs facteurs sur l'isomérisation, qui est favorisée par la présence d'un acide fort et une température de polycondensation élevée; par ailleurs, la flexibilité de la forme stérique de l'unité structurale



diminue le passage à la configuration *trans*.

Nous avons recherché le rôle du ou des substituants au niveau de la double liaison maléïque, sur l'isomérisation, dans les types de polyesters suivants :



où X = Cl, Br; $R_1 = CH_3$.

La figure 1 montre l'évolution du pourcentage de doubles liaisons *trans* en fonction du temps de polycondensation, dans le cas de l'éthylène-glycol, la figure 2 se rapporte au diéthylène-glycol.

Pour les anhydrides maléïques monohalogénés étudiés, l'influence de l'alcool apparaît d'une façon identique à celle observée sur les dérivés maléïques non substitués : l'isomérisation est inférieure avec le diéthylène-glycol, dont la molécule, plus longue, confère davantage de mobilité au

motif polyester; l'isomérisation *cis-trans* est plus importante dans le cas du brome que dans celui du chlore, et à chaque fois inférieure à celle observée sur les dérivés non substitués.

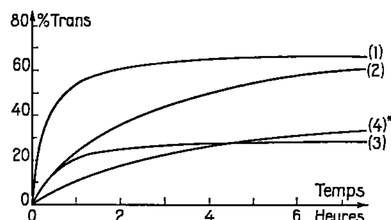


Fig. 1. — Isomérisation *cis-trans* en fonction du temps de polycondensation.

(1) Éthylène-glycol-Anhydride maléïque;
(2) » » » bromo-maléïque;
(3) » » » chloro-maléïque;
(4) » » » diméthyl-maléïque.

(*) En présence d'un catalyseur (acide paratoluène-sulfonique).

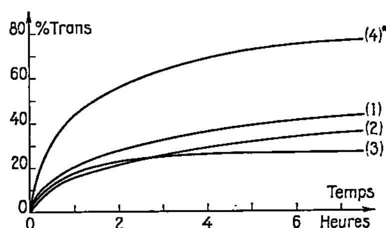


Fig. 2. — Isomérisation *cis-trans* en fonction du temps de polycondensation.

(1) Diéthylène-glycol-Anhydride maléïque;
(2) » » » bromo-maléïque;
(3) » » » chloro-maléïque;
(4) » » » diméthyl-maléïque.

(*) En présence d'un catalyseur (acide paratoluène-sulfonique).

Le cas de l'anhydride diméthyl-maléïque est particulier; en effet, sa polycondensation n'est réalisable qu'en présence d'un catalyseur, et les résultats obtenus ne sont pas comparables aux précédents; le pourcentage d'isomérisation est ici plus important avec le diéthylène-glycol qu'avec l'éthylène-glycol, et dans un ordre différent par rapport aux autres anhydrides, suivant le diol utilisé.

Les polyesters sont obtenus par polycondensation en masse, dans un courant régulier d'azote, à partir des différents anhydrides (2 à 3 g), en présence d'un excès molaire de 5 % de diol. Les tubes réacteurs (50 ml)

sont thermostatés à 180 ± 0,5°C. Dans le cas de l'anhydride diméthylmaléïque, la polycondensation est effectuée en présence de 1 % en mole d'acide paratoluène sulfonique.

Les solutions de polyesters, à 10 % dans le chloroforme deutérié sont analysées au moyen d'un spectromètre RMN « Varian A 60 », en utilisant comme référence le TMS.

(*) Séance du 3 mai 1972.

(1) S. S. Feuer, T. E. Bockstahler, C. A. Brown et I. Rosenthal, *Ind. Eng. Chem.*, 46, 1954, p. 1643.
(2) M. Gordon, B. M. Grieveson et I. D. Mc Millan, *J. Polym. Sci.*, 18, 1955, p. 497-514.
(3) R. Lemercier, *Thèse de Doctorat d'Université*, Paris, 30 mars 1960.
(4) I. Vancso-Szmercsanyi, K. Maros-Greger et E. Makay-Bodi, *J. Polym. Se.*, 53, 1961, p. 241-248.
(5) L. Turunen, *Ind. Eny. Chem., Prod. Res. Dev.*, 1, 1962, p. 44-45.
(6) R. E. Park, R. M. Johnston, A. D. Jesensky et R. D. Cather, *17th Annual, Technical Conference S. P. E.*, Washington D. C. 1961.
(7) L. G. Curtis, D. L. Edwards, R. M. Simons, P. J. Trent et P. T. von Bramer, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 3, 1964, p. 218-221.
(8) S. K. Gupta et R. T. Thampy, *Makrom. Chem.*, 139, 1970, p. 103-113.

Laboratoire de Recherche
sur les Peintures et Vernis,
C. N. R. S.,
2, rue Henry-Dunant, 94-Thiais,
Val-de-Marne

et

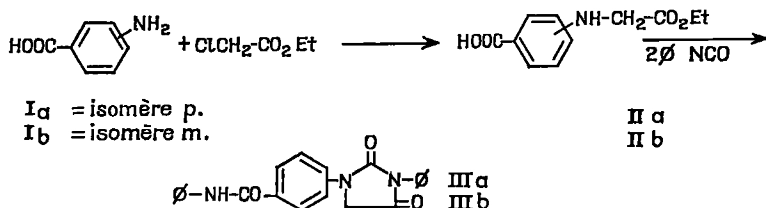
Laboratoire de Physicochimie structurale
et macromoléculaire,
E. P. C. I.,
10, rue Vauquelin,
75-Paris, 5e.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polyhydantoïne-amides et polyhydantoïne-esters.* Note (*) de MM. **Robert Salle** et **Bernard Sillion**, transmise par M. Louis Néel.

A partir de l'acide *p*-aminobenzoïque, on a synthétisé des polymères comportant l'hétérocycle hydantoïne et des enchaînements amides ou esters. Quelques propriétés de ces polymères ont été étudiées.

Dans le domaine des polymères thermostables, un certain nombre de travaux ont été consacrés à la préparation de composés macromoléculaires thermorésistants comportant à la fois dans leur chaîne des noyaux hétérocycliques et des enchaînements tels que des amides ou des esters, ce qui leur confère quelquefois des propriétés particulières ([1]). Ceci nous a incités, après avoir étudié les polyhydantoïnes ([2]), à préparer des polymères présentant de tels enchaînements en sus des cycles hydantoïnes. Les polyhydantoïne-esters et amides que nous examinerons ont été obtenus à partir de l'acide *p*-aminobenzoïque.

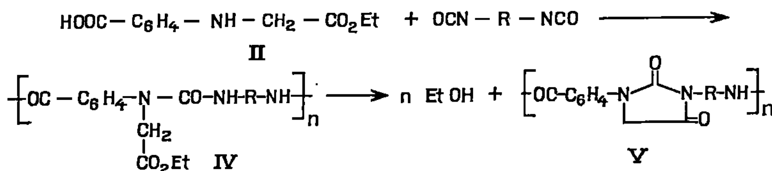
Polyhydantoïne-amides. — Par condensation du chloracétate d'éthyle sur le *p*-aminobenzoate de sodium (I *a*), on obtient l'acide (éthoxycarbonyl-méthyl-amino)-4 benzoïque (II *a*), Rdt 51,3 %, F 179°, litt. ([3]) F 174°; infrarouge : 3 380 cm^{-1} (ν_{NH}), de 3100 à 2 450 cm^{-1} (ν_{OH}), 1740 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$ ester) et 1680 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$ acide et amide). Dans les mêmes conditions, l'acide *m*-aminobenzoïque (I *b*) conduit à l'isomère (II *b*), $C_{11}H_{13}NO_4$, Rdt 73,7 %, après recristallisation de l'éthanol, F 200°; infrarouge : 3 400, de 3 100 à 2 450, 1735 et 1680 cm^{-1}.



L'isocyanate de phényle réagit sur ces composés, à raison de deux molécules pour une à la fusion des réactifs, ou en solution dans divers solvants. On remarque la faible réactivité des acides-esters glyciniques (II *a*) et (II *b*) vis-à-vis des isocyanates; c'est seulement après un chauffage de 30 à 40 h au reflux de la N-méthylpyrrolidone (NMP) qu'ont été obtenus les meilleurs résultats. Dans ces conditions, on obtient directement les hydantoïnes-amides provenant de la cyclisation des uréido-esters amides intermédiaires; le dérivé glycinique (II *a*) conduit à la *p*-(phénylcarbamoyl) phényl-1 phényl-3 hydantoïne (III *a*), $C_{22}H_{17}N_3O_3$, F 260°, Rdt 73 %; infrarouge : 3 340 cm^{-1} (ν_{NH}), 1775 et 1720 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$ hydantoïne) et 1650 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$ amide).

De la même façon, le dérivé (II *b*) conduit à l'isomère méta (III *b*), $C_{22}H_{17}N_3O_3$, F 226-228°, Rdt 61 %; infrarouge : 3 300 cm^{-1} (ν_{NH}), 1780 et 1725 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$ hydantoïne) et 1655 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$ amide).

La polycondensation de divers diisocyanates sur les acides esters glyciniques (II *a*) et (II *b*) a été conduite en utilisant des diisocyanates « libres » ou « bloqués » sous forme de diuréthannes de phényle. Comme le laissait prévoir l'étude des composés modèles (III *a*) et (III *b*), la réaction de polycondensation est lente. Après chauffage d'une vingtaine d'heures à 210°, on n'obtient que des prépolymères de viscosité inhérente 0,1 à 0,2 dl/g. Ces prépolymères sont fusibles et solubles dans les solvants polaires tels que *m*-crésol, NMP, N-diméthylacétamide; leur analyse élémentaire et l'examen de leur spectre infrarouge montrent qu'à ce stade, la cyclisation n'est pas complète et qu'ils sont constitués par des mélanges de polyuréido-esters amides (IV) et de polyhydantoïnes amides (V).



Par traitement thermique sous atmosphère inerte à 250° pendant une dizaine d'heures, on achève la réaction de cyclisation en hydantoïne et on augmente le degré de polymérisation (*voir* tableau I).

Sous leur forme définitive (V), les polymères présentent des spectres infrarouges voisins de ceux de (III *a*) et (III *b*), sans bande d'absorption de type uréide vers 1660 cm^{-1}. Les polyhydantoïnes-amides sont alors pratiquement insolubles dans les solvants polaires et, comme les polyhydantoïnes, présentent un seuil de décomposition thermique situé vers 300° à l'air et 320° en atmosphère inerte.

Polyhydantoïne-esters. — Par action directe du chloroacétate d'éthyle sur le *p*-aminobenzoate d'éthyle (VI *a*), on obtient le N-(éthoxycarbonylméthyl) *p*-aminobenzoate d'éthyle (VII) [4], également préparé par estérification de l'acide N-(éthoxycarbonylméthyl) *p*-aminobenzoïque (II *a*) suivant [3].

L'action de l'isocyanate de phényle sur (VI), au reflux du *m*-crésol pendant 10 h, conduit directement à la *p*-(éthoxycarbonyl) phényl-1 phényl-3 hydantoïne (VIII), avec un rendement de 81 %; $C_{18}H_{16}N_2O_4$,

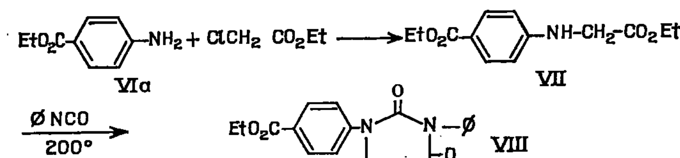


TABLEAU I

Polyhydantoïne-amides

Acide-ester glycinique	Diisocyanate	État du diiso-cyanate	Condition de réaction	Viscosité inhérente (*) prépo-lymère	poly-mère
IIa	OCN–C₆H₄–CH₂–C₆H₄–NCO	Libre	Sol. NMP	0,10	0,42
		Bloqué	» »	0,28	0,68
		»	Fusion	0,15	0,53
	OCN–C₆H₄–O–C₆H₄–NCO	Libre	Sol. crésol	0,11	0,40
		Bloqué	Fusion	0,14	0,48
	CH_3, NCO, NCO (toluène diisocyanate)	Libre	Sol. NMP	0,09	0,35
		Bloqué	Fusion	0,12	0,40
IIb	OCN–C₆H₄–CH₂–C₆H₄–NCO	Bloqué	Sol. NMP	0,17	0,38
	OCN–C₆H₄–O–C₆H₄–NCO	Bloqué	Sol. NMP	0,11	0,41

IIa : COOH–C₆H₄–NH–CH_2–CO_2Et (para)

IIb : COOH–C₆H₄–NH–CH_2–CO_2Et (méta)

(*) Mesurée à 0,5 % dans le *m*-crésol à 30°.

F 192°; infrarouge : 1780 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$ hydantoïne) et 1735 cm^{-1} (bande large, $\nu_{C=O}$ hydantoïne et ester).

Dans des conditions similaires, nous avons préparé quelques diesters comportant deux cycles hydantoïnes en condensant deux molécules de l'amino-ester (VII) sur une de diisocyanate. Les principales caractéristiques de ces produits sont rassemblées dans le tableau II.

La condensation des diester-hydantoïnes (IX *a*), (IX *b*), (IX *c*) sur des diols aliphatiques a conduit aux polyhydantoïnc-esters. Ces réactions

TABLEAU II

Diester-hydantoïnes

EtO_2C–C₆H₄–(hydantoïne)–N–R–N–(hydantoïne)–C₆H₄–CO_2Et

IX

R	N°	Rdt (%)	Formule brute	F (°C)	Absorption infrarouge (ν, cm^{-1})
–C₆H₄–CH₂–C₆H₄–	*a*	79,6	$C_{37}H_{32}N_4O_8$	258-260	1780-1720-1270
–C₆H₄–O–C₆H₄–	*b*	82,4	$C_{36}H_{30}N_4O_9$	266-268	1780-1725-1275
—$(CH_2)_6$—	*c*	72,9	$C_{30}H_{34}N_4O_8$	238-240	2940-1775-1715-1270

TABLEAU III

Polyhydantoïne-esters

Diester-hydantoïne	Diol	Polymère	Viscosité inhérente (dl/g) (*)	Absorption infrarouge (cm^{-1})
(IX *a*)	$HOH_2C—CH_2OH$	(X)	0,55	1785-1725-1260-1090
	$HOH_2C—(CH_2)_2—CH_2OH$	(XI)	0,35	1785-1725-1265-1090
	$HOH_2C—(CH_2)_4—CH_2OH$	(XII)	0,30	1785-1730-1270-1100
	$HOH_2C—C(CH_3)_2—CH_2OH$	(XIII)	0,63	1780-1730-1260-1085
(IX *b*)	$HOH_2C—CH_2OH$	(XIV)	0,24	1783-1725-1275-1120
(IX *c*)	$HOH_2C—CH_2OH$	(XV)	0,71	1780-1715-1260-1090
	$HOH_2C—(CH_2)_2—CH_2OH$	(XVI)	0,31	1783-1720-1270-1085
	$HOH_2C—(CH_2)_4—CH_2OH$	(XVII)	0,68	1780-1710-1265-1090

(*) Mesurées à une concentration de 0,5 % dans le *m*-crésol à 30°.

ont été effectuées par chauffage progressif des réactifs entre 190 et 250°C, en terminant sous pression réduite, la durée totale du chauffage atteignant une vingtaine d'heures. Le composé dihydroxylé a toujours été utilisé en large excès (de 2 à 5 fois la théorie), et le titanate de butyle a été le catalyseur employé, à raison de 0,5 % par rapport au poids des réactifs. Les polymères obtenus sont portés sur le tableau III.

La solubilité des polyhydantoïne-esters dépend de leur degré de polymérisation; les polymères ayant des viscosités inhérentes de l'ordre de 0,3 dl/g [(XII), (XIV), (XVI)] sont solubles jusqu'à des concentrations de 30 % dans le *m*-crésol ou la N-méthylpyrrolidone, alors que ceux qui présentent une viscosité inhérente de l'ordre de 0,7 dl/g [(XIII), (XV), (XVII)] ne sont solubles qu'à 4 ou 5 % dans ces mêmes solvants. Du point de vue de la stabilité thermique, ces polymères présentent un seuil de décomposition situé vers 250°, à l'air, et atteignent en général une perte de poids de 5 % vers 300°, pour une montée en température de 80° par heure.

(*) Séance du 3 mai 1972.

(1) Par exemple : STANDARD OIL, brevet français n° 1.386.617 du 21 janvier 1964; HITACHI CHEMICALS, brevet français n° 1.473.600 du 30 mars 1966; Dr BECK, brevet français n° 1.368.741 du 16 octobre 1962; SCHENECTADY CHEMICALS, brevet français n° 1.511.961 du 20 février 1967.

(2) R. SALLE, B. SILLION et G. DE GAUDEMARIS, *J. Polymer Sci.*, A_1, 4, 1966, p. 2903.

(3) C. RUNTI, *Farm. sci. e tech.* (Pavia), 5, 1950, p. 528.

(4) D. COSULICH et J. M. SMITH Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 1923.

Institut Français du Pétrole,
Département de Recherche,
C. E. N. G.,
Cedex 85,
38-*Grenoble-Gare,*
Isère.

CHIMIE STRUCTURALE. — *Analyse conformationnelle des* cis-*diméthyl*-3.4 *cyclohexanols*. Note (*) de MM. Robert Granger, Jean-Pierre Chapat, Mlle Françoise Simon, MM. Pierre Joyeux et Jean-Claude Rossi, transmise par M. Max Mousseron.

L'analyse conformationnelle quantitative des *trans*-méthyl-3 *trans*-méthyl-4 cyclohexanol (I) et *cis*-méthyl-3 *cis*-méthyl-4 cyclohexanol (II) met en évidence l'orientation équatoriale préférentielle du groupement hydroxyle et une déformation du cycle hexanique sous l'effet des substituants.

Après avoir précisé les équilibres conformationnels des *trans*-diméthyl-3.4 cyclohexanols [1], nous rapportons dans la présente Note les résultats de l'étude conformationnelle de leurs isomères *cis*-diméthylcyclohexaniques.

1. Étude thermodynamique. — Les alcools de structure *cis*-diméthyl-1.2 cyclohexanique (I, II) [2] soumis séparément à une équilibration en présence de nickel Raney dans l'alcool isopropylique à ébullition (82°C) [3], conduisent à des proportions identiques de stéréo-

Tableau I

	Équilibre d'épimérisation, T = 355 K			Équilibre conformationnel	
Alcools	% à l'équilibre	K (II/I)	ΔG (II/I) (kcal.mole)$^{-1}$		K calculé
(I)......	45 ± 2	1,22 ± 0,10	—0,14 ± 0,06	(I *a*) ⇌ (I *b*)	3,78
(II).....	55 ± 2			(II *a*) ⇌ (II *b*)	17,85

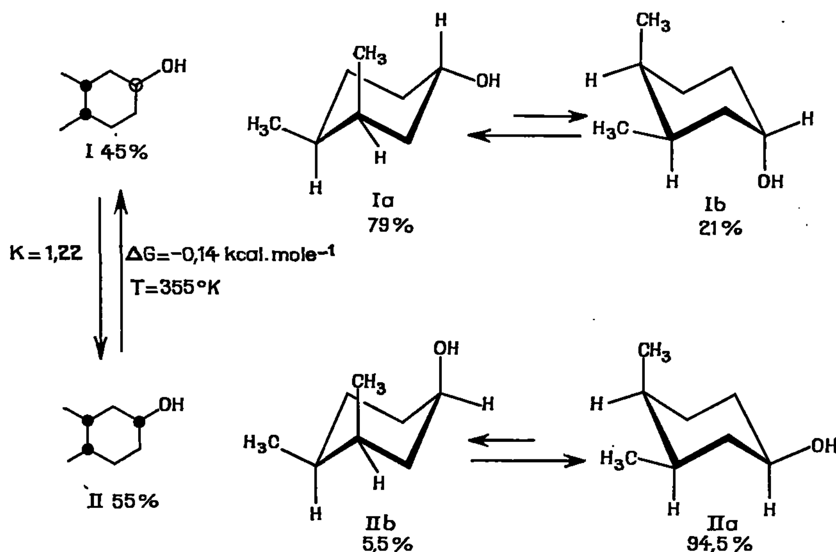
isomères évaluées respectivement par C. P. L. V. de leurs acétates à 45 ± 2 % et 55 ± 2 % [K (II/I) = 1,22 ± 0,10]. La différence d'enthalpie de ces isomères [1] : ΔG (II/I) = – 0,14 ± 0,06 kcal.mole^{-1} (tableau I) conduit à attribuer aux conformations (II *a*) et (I *b*) une différence d'énergie libre ΔG (II *a*/I *b*) = – 1,22 ± 0,10 kcal.mole^{-1} en se référant à des valeurs d'énergie :

$$\Delta G^0_{CH_3} = -1,71 \text{ kcal.mole}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta G^0_{OH} = -0,96 \text{ kcal.mole}^{-1}$$ [[3], [4]].

La valeur anormalement élevée de ΔG (II *a*/I *b*) résulte de l'orientation axiale du groupement hydroxyle dans la conformation (I *b*) à laquelle s'ajoute sous l'effet d'une disubstitution *trans*-1.3, une énergie de défor-

mation du cycle ([1]) évaluée à — 0,26 ± 0,08 kcal.mole^{-1}. On notera l'excellent accord de cette valeur et de celle que nous avions définie en série *trans*-diméthyl-1.2 cyclohexanique ([1]).

Les constantes d'équilibre conformationnel calculées (tableau I) ([4]) mettent en évidence la stabilité supérieure des conformères (I *a*) et (II *a*) correspondant à une orientation équatoriale de l'hydroxyle. Cette orientation est toutefois plus prononcée pour l'alcool (II) (K = 17,85) en raison, de l'interaction diaxiale 1.3 (CH_3—OH) de la conformation (II *b*) qui ne se manifeste pas pour l'alcool (I) (K = 3,78).



2. Étude cinétique. — 1° *Réaction d'oxydation.* — Les alcools (I) et (II) sont soumis à une cinétique comparée avec les *cis* et *trans*-tertiobutyl-4 cyclohexanols par l'anhydride chromique dans l'acide acétique à 75 % à 25° ([5]) (tableau II).

Les deux stéréoisomères (I) et (II) présentent, malgré l'orientation équatoriale privilégiée du groupement hydroxyle, des constantes de vitesse d'oxydation (k_{I}, k_{II}) proches de celles du *cis*-tertiobutyl-4 cyclohexanol.

Cette anomalie doit résulter comme en série *trans* ([1]) d'une diminution de l'enthalpie d'activation de la réaction d'oxydation des alcools (I) et (II) par rapport à celle du *trans*-tertiobutyl-4 cyclohexanol [([8]), ([9])]. En effet, la décomposition du chromate de l'alcool (I) tend, d'une part, à supprimer la disubstitution *trans*-1.3 et d'autre part à faire apparaître un « 3-alkyl-ketone effect ». De même, dans le cas de l'alcool (II), l'interaction

diaxiale 1.3 [conformation (II *b*)] tend à disparaître tandis qu'apparaît un « 4-alkylketone effect » [7]. La décompression stérique qui en résulte abaisse le niveau énergétique de l'état de transition entraînant ainsi une accélération de la réaction d'oxydation.

TABLEAU II

Alcools	Cinétiques d'oxydation — $k_{25°} \times 10^3$ l.mole⁻¹.s⁻¹	Cinétiques d'estérification $k'_{25°} \times 10^5$ l.mole⁻¹.s⁻¹	$K(*) = \frac{k'_a - k'}{k' - k'_e}$
(I)................	$k_I = 12,16 \pm 0,44$	$k'_I = 5,25 \pm 0,25$	$K_I = 0,56$
(II)...............	$k_{II} = 10,12 \pm 0,21$	$k'_{II} = 7,76 \pm 0,08$	$K_{II} = 1,91$
cis-tertiobutyl-4 cyclohexanol.....	$k_a = 13,0$ (**)	$k'_a = 2,17 \pm 0,09$	0
trans-tertiobutyl-4 cyclohexanol.....	$k_e = 4,02$ (**)	$k'_e = 10,69 \pm 0,17$	∞

(*) K : constante d'équilibre conformationnel.
(**) Référence [7].

2° *Réaction d'estérification.* — Les alcools *cis*-diméthyl-1.2 cyclohexaniques (I) et (II) sont estérifiés au moyen de l'anhydride acétique en milieu pyridinique à 25° [6]. Les valeurs des constantes de vitesse d'estérification de ces alcools (k'_I, k'_{II}) comparées à celles des *cis* et *trans*-tertiobutyl-4 cyclohexanols (k'_a, k'_e) (tableau II) confirment, pour l'alcool (II), l'analyse conformationnelle thermodynamique précédente et les données spectrométriques infrarouge et RMN antérieures [2]. Le ralentissement anormal de la vitesse d'estérification de l'alcool (I), pourrait résulter d'un encombrement de l'hydroxyle dans sa conformation privilégiée (I *a*) sous l'effet de la disubstitution *trans*-1.3. Celle-ci tend, en effet, à rapprocher l'hydrogène axial en position 2 de l'hydroxyle.

En conclusion, l'analyse conformationnelle thermodynamique des *cis*-diméthyl-3.4 cyclohexanols confirme l'étude qualitative antérieure [2] en précisant le caractère équatorial de ces deux alcools. Cette analyse confirme également une homogénéité conformationnelle et une stabilité du *cis*-méthyl-3 *cis*-méthyl-4 cyclohexanol supérieure à celle de son stéréoisomère.

L'étude cinétique met en évidence la déformation du cycle hexanique de ces alcools et en particulier celle du *trans*-méthyl-3 *trans*-méthyl-4 cyclohexanol, sous l'effet d'une disubstitution *trans*-1.3, entraînant une réactivité anormale vis-à-vis des réactions d'oxydation et d'estérification.

(*) Séance du 5 avril 1972.

([1]) R. GRANGER, J. P. CHAPAT, F. SIMON, J. P. GIRARD et Y. ROBBE, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1525.

([2]) R. GRANGER, J. P. CHAPAT, F. SIMON, J. P. GIRARD, P. JOYEUX, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 337.

([3]) E. L. ELIEL et S. H. SCHROETER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 5031.

([4]) E. L. ELIEL et R. S. RO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 5992.

([5]) S. WINSTEIN et N. J. HOLNESS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 5562.

([6]) E. L. ELIEL et F. J. BIROS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 3334.

([7]) E. L. ELIEL, L. A. PILATO et J. C. RICHER, *Chem. Ind.* (London), 1961, p. 2007.

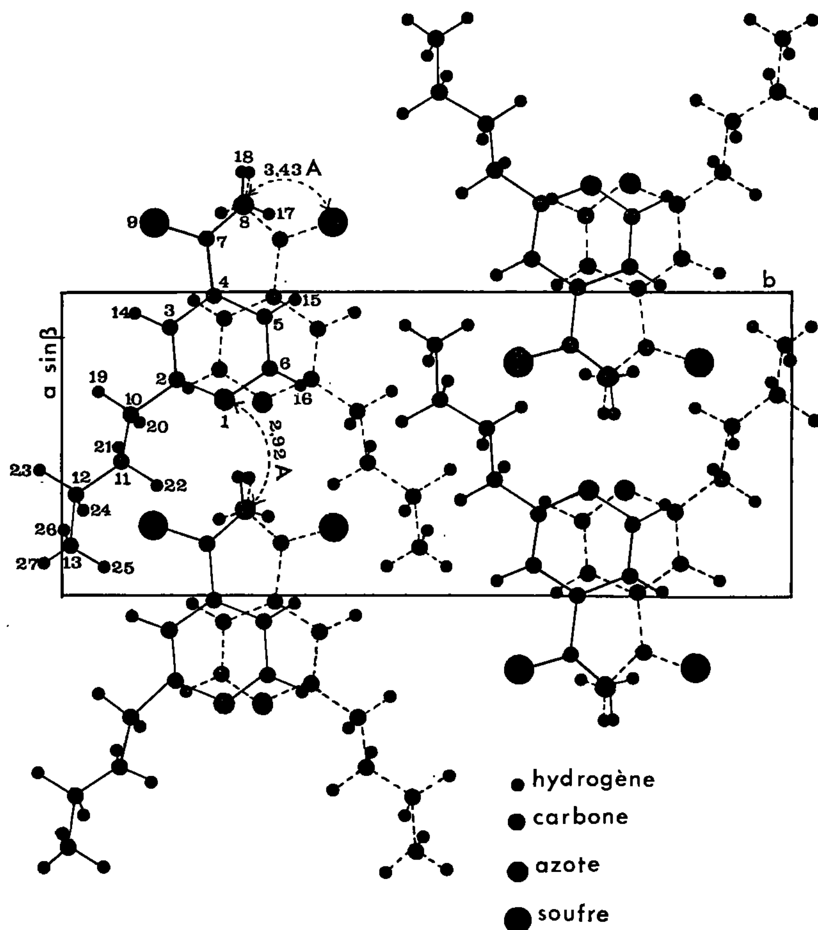
([8]) E. L. ELIEL, S. H. SCHROETER, T. J. BRETT, F. J. BIROS et J. C. RICHER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 3327.

([9]) J. C. RICHER et C. GILARDEAU, *Canad. J. Chem.*, 43, 1965, p. 538.

Laboratoire
de Chimie organique pharmaceutique,
Faculté de Pharmacie
et Institut
de Pharmacie industrielle,
15, *avenue Charles-Flahaut,*
34-*Montpellier,*
Hérault.

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure de la butyl-2 thiocarbamoyl-4 pyridine.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Colleter, Michel Gadret, Michel Goursolle** et Mme **Françoise Leroy**, présentée par M. Jean Wyart.

Dans la série des tuberculostatiques que nous avons étudiée [(1) à (5)], la butyl-2 thiocarbamoyl-4 pyridine, quoique non commercialisée présente une activité très importante.



Projection parallèlement à [001].

Comme on pourra le constater, sa structure s'apparente étroitement à celle de l'homologue inférieur, la propyl-2 thiocarbamoyl-4 pyridine (5), largement utilisée pour ses propriétés thérapeutiques.

Les paramètres cristallins sont les suivants :

$$\left.\begin{array}{l} a = 7{,}74_8\ \text{Å} \\ b = 18{,}15_5\ \text{Å} \\ c = 7{,}77_8\ \text{Å} \end{array}\right\} \beta = 103°02'.$$

Le volume de la maille V = 1064 $Å^3$.
Nombre de molécules par maille : Z = 4.
Groupe de symétrie : P $2_1/c$.

Les intensités ont été mesurées sur un diffractomètre automatique « Siemens ».

Les sections de Patterson et la méthode de l'atome lourd ont conduit très rapidement à la structure de départ.

L'affinement a été réalisé par la méthode des moindres carrés avec le programme de Ahmed sur « IBM 360-44 ».

Les atomes d'hydrogène ont été placés par sections différence.

Le coefficient de reliabilité est égal à R = 0,083 pour 1638 réflexions observées.

Les positions atomiques et les coefficients d'agitation thermique sont les suivants :

TABLEAU I

Symbole	*x*	*y*	*z*	B ISO ($Å^2$)
AZOT 1	0,6462	0,2274	—0,2231	4,0
CARB 2	0,7183	0,1598	—0,1914	3,9
CARB 3	0,8872	0,1495	—0,0903	3,7
CARB 4	0,9908	0,2095	—0,0219	3,3
CARB 5	0,9172	0,2788	—0,0563	3,8
CARB 6	0,7451	0,2847	—0,1543	4,1
CARB 7	1,1757	0,1993	0,0806	3,5
AZOT 8	1,2888	0,2499	0,0607	4,2
SOUF 9	1,2329	0,1279	0,2167	4,2
CARB 10	0,6054	0,0956	—0,2771	4,8
CARB 11	0,4461	0,0817	—0,2046	5,6
CARB 12	0,3384	0,0177	—0,2991	6,9
CARB 13	0,1714	0,0074	—0,2655	8,9
HYDR 14	0,9351	0,1007	—0,0549	3,0
HYDR 15	0,9822	0,3193	—0,0164	3,0
HYDR 16	0,6928	0,3265	—0,1594	3,0
HYDR 17	1,2636	0,2828	—0,0193	3,0
HYDR 18	1,4040	0,2451	0,0954	3,0
HYDR 19	0,6767	0,0498	—0,2604	3,0
HYDR 20	0,5764	0,1048	—0,4078	3,0
HYDR 21	0,4868	0,0800	—0,0744	3,0
HYDR 22	0,3696	0,1299	—0,1945	3,0
HYDR 23	0,4188	—0,0335	—0,2632	3,0
HYDR 24	0,2812	0,0311	—0,4251	3,0
HYDR 25	0,0944	0,0571	—0,2816	3,0
HYDR 26	0,2206	0,0001	—0,1389	3,0
HYDR 27	0,1030	—0,0271	—0,3467	3,0

TABLEAU II

Symbole	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{23}	B_{13}	B_{12}
AZOT 1.......	0,0116	0,0032	0,0280	—0,0017	—0,0021	0,0004
CARB 2.......	0,0126	0,0029	0,0267	—0,0024	0,0016	—0,0006
CARB 3.......	0,0143	0,0024	0,0238	—0,0006	—0,0010	0,0011
CARB 4.......	0,0121	0,0026	0,0183	—0,0010	0,0021	—0,0004
CARB 5.......	0,0138	0,0026	0,0232	—0,0015	0,0038	—0,0010
CARB 6.......	0,0142	0,0027	0,0295	—0,0003	0,0053	0,0024
CARB 7.......	0,0132	0,0032	0,0154	—0,0012	0,0027	0,0006
AZOT 8.......	0,0118	0,0040	0,0281	0,0048	—0,0052	—0,0018
SOUF 9.......	0,0178	0,0031	0,0202	0,0017	0,0010	0,0020
CARB 10.......	0,0180	0,0035	0,0292	—0,0058	—0,0013	—0,0000
CARB 11.......	0,0219	0,0034	0,0400	—0,0039	0,0172	—0,0038
CARB 12.......	0,0210	0,0038	0,0598	—0,0044	0,0119	—0,0034
CARB 13.......	0,0323	0,0070	0,0671	—0,0163	0,0040	—0,0057

Nous avons rapporté sur la projection parallèlement à [001] les distances intermoléculaires les plus significatives.

On peut noter deux liaisons courtes de type hydrogène, l'une de 2,92 Å (N—H...N) et l'autre de 3,42 Å (N—H...S).

Elles semblent assurer en grande partie la cohésion cristalline.

L'étude de l'arrangement moléculaire se poursuit.

(*) Séance du 3 mai 1972.

(1) LIBERMANN, RIST, GRUMBACH et SALS, *Bull. Soc. chim. Biol. Fr.*, 39, 1957, p. 1195-1200.

(2) COLLETER et GADRET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3463-3469.

(3) COLLETER et GADRET, *Acta Cryst.*, B, 24, 1968, p. 513.

(4) COLLETER et GADRET, *Acta Cryst.*, B, 24, 1968, p. 520.

(5) COLLETER, GADRET et GOURSOLLE, *Acta Cryst.*, B, 26, 1970, p. 1510.

Laboratoire de Cristallographie,
Faculté de Pharmacie,
Université Bordeaux II
et
Laboratoire de Cristallographie,
Faculté des Sciences,
Université Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33-*Talence,*
Gironde.

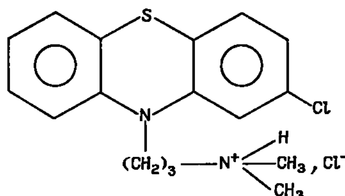
CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline du chlorhydrate de chloro-3 (diméthylamino-3′ propyl)-10 phénothiazine.* Note (*) de Mme MARIE-REINE DORIGNAC-CALAS et M. PIERRE MARSAU, présentée par M. Jean Wyart.

La structure de la chloro-3 (diméthylamino-3′ propyl)-10 phénothiazine ou chlorpromazine-base a été décrite précédemment par J. J. H. Mc Dowell [1].

Nous avons, de notre côté, isolé trois types différents de cristaux de chlorhydrate de chlorpromazine.

Une étude, à la chambre de Guinier-Lenné, a montré que la structure que nous décrivons ici correspond à la forme haute température dont la zone de stabilité se situe entre 147 et 201°C; mais cette forme existe à l'état métastable à la température ambiante.

Formule chimique développée :



Données cristallographiques :

$$a = 5{,}667 \pm 0{,}005\ \text{Å}, \quad b = 28{,}44 \pm 0{,}03\ \text{Å}, \quad c = 11{,}435 \pm 0{,}005\ \text{Å};$$

$$\beta = 98{,}6 \pm 0{,}2°;$$

Groupe spatial : $P\,2_1/c$; $Z = 4$.

Les paramètres de maille ont été déterminés par affinement par moindres carrés, à partir de 17 réflexions d'intensité moyenne, réparties au hasard dans la sphère de résolution.

STRUCTURE CRISTALLINE. — Les intensités diffractées ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique « Siemens ».

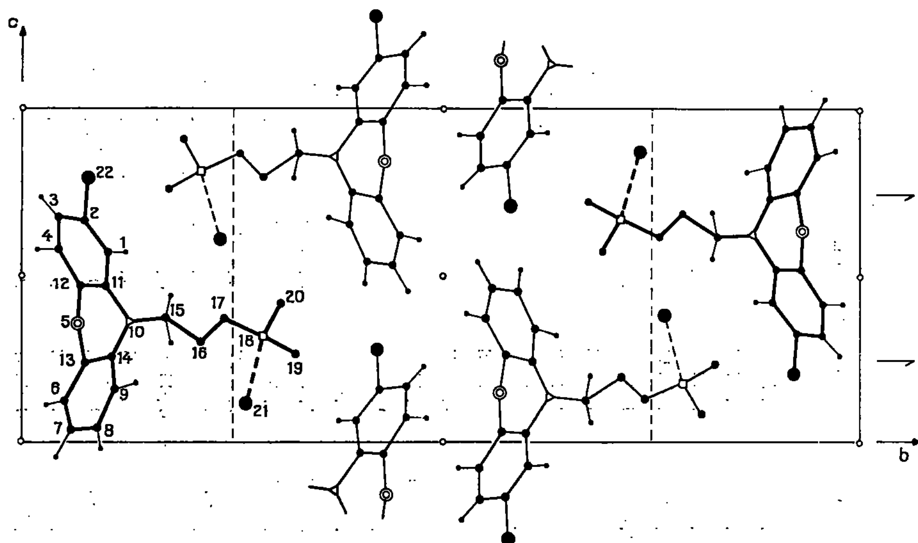
La sphère de résolution, limitée à $\theta = 70°$, contient 3 327 réflexions, dont seulement 1582 sont mesurables. En effet, en dépit de la qualité apparemment parfaite des cristaux, les raies de diffraction sont généralement de mauvaise qualité (raies larges, présentant un « pied » important)

TABLEAU

Atome	x	y	z	Bi (Å)^2	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{23}	β_{13}	β_{12}
C (1)........	0,7004	0,1003	0,5560	5,1	0,0532	0,0017	0,0077	—0,0008	—0,0051	0,0003
C (2)........	0,6764	0,0732	0,6557	4,8	0,0382	0,0019	0,0098	—0,0021	—0,0079	0,0031
C (3)........	0,4930	0,0427	0,6626	5,3	0,0426	0,0024	0,0103	—0,0001	0,0026	0,0053
C (4)........	0,3158	0,0400	0,5648	6,7	0,0391	0,0022	0,0145	0,0013	—0,0018	—0,0019
S (5).........	0,0924	0,0654	0,3451	6,4	0,0366	0,0028	0,0152	0,0018	—0,0153	—0,0017
C (6)........	0,2019	0,0479	0,1230	5,9	0,0667	0,0018	0,0117	—0,0018	—0,0242	0,0044
C (7)........	0,3292	0,0553	0,0325	7,0	0,0939	0,0027	0,0096	0,0003	—0,0035	0,0139
C (8)........	0,5225	0,0859	0,0446	7,8	0,0580	0,0032	0,0140	0,0043	0,0003	0,0076
C (9)........	0,5823	0,1086	0,1539	6,0	0,0517	0,0028	0,0119	0,0018	—0,0129	0,0020
N (10).......	0,5196	0,1245	0,3579	5,0	0,0456	0,0017	0,0105	0,0008	—0,0102	0,0010
C (11).......	0,5132	0,0976	0,4596	4,2	0,0416	0,0013	0,0096	0,0003	0,0038	0,0018
C (12).......	0,3279	0,0677	0,4666	4,9	0,0318	0,0019	0,0109	0,0019	0,0007	0,0013
C (13).......	0,2575	0,0718	0,2297	5,1	0,0553	0,0015	0,0102	0,0010	—0,0120	0,0050
C (14).......	0,4602	0,1026	0,2480	4,5	0,0417	0,0016	0,0102	0,0009	—0,0078	0,0042
C (15).......	0,6568	0,1691	0,3634	6,9	0,0793	0,0014	0,0147	0,0012	—0,0165	—0,0037
C (16).......	0,5148	0,2081	0,3091	9,8	0,2239	0,0017	0,0271	—0,0033	—0,1024	0,0154
C (17).......	0,4745	0,2421	0,2625	8,2	0,0971	0,0039	0,0221	—0,0070	—0,0597	0,0274
N (18).......	0,3260	0,2834	0,3126	5,9	0,0425	0,0025	0,0153	0,0013	0,0012	0,0015
C (19).......	0,4709	0,3206	0,2611	9,9	0,0868	0,0046	0,0192	0,0061	0,0369	—0,0002
C (20).......	0,1982	0,3037	0,4083	7,7	0,0584	0,0028	0,0127	—0,0020	0,0177	0,0014
Cl (21).......	—0,0473	0,2643	0,1118	7,3	0,0493	0,0050	0,0099	—0,0020	—0,0112	0,0115
Cl (22).......	0,9038	0,0777	0,7760	6,0	0,0628	0,0024	0,0105	0,0004	—0,0145	0,0009

et beaucoup d'entre elles ont une intensité dont la valeur n'est pas significative, compte tenu de l'erreur liée à la statistique de comptage.

De plus, les intensités diffractées décroissent régulièrement durant l'exposition aux rayons X. Ce dernier phénomène a pu être partiellement corrigé en suivant la décroissance d'une réflexion de référence, mesurée à intervalles réguliers.



Projection de la structure suivant la direction $\vec{a}$

La structure a été résolue par la méthode d'addition symbolique de J. Karle et I. L. Karle [2]. Nous avons pu déterminer 512 signes de facteurs de structure, à partir desquels les cartes de densité électronique font apparaître, sans ambiguïté, la molécule.

L'affinement des divers paramètres atomiques, par la méthode des moindres carrés, conduit aux valeurs reportées dans le tableau [3].

On remarque l'agitation thermique importante, et certainement non significative, des atomes C (16) et C (17).

La figure représente la projection de la structure suivant la direction $\vec{a}$. Le facteur d'accord final est $R = 0{,}104$.

La relative mauvaise qualité des raies de diffraction, entraînant l'imprécision de certains paramètres atomiques — notamment ceux de C (16) et C (17) — est liée, à notre avis, à la stabilité précaire de la structure à la température ambiante (il s'agit rappelons-le d'une forme stable au-dessus de 147°C), et à la fragilité mécanique des cristaux en relation avec la faiblesse des contacts cristallins dans le plan (0, 1/2, 0) (*fig.*).

Nous effectuons une étude comparée, dans les deux formes cristallines (base et chlorhydrate), d'une part des conformations de la molécule (qui sont assez voisines), d'autre part de leurs environnements (assez différents).

Ce travail entre dans le cadre de l'étude que nous poursuivons sur les dérivés de la phénothiazine utilisés en pharmacologie [([4]) à ([8])].

(*) Séance du 3 mai 1972.

(1) J. J. H. Mc DOWELL, *Acta Cryst.*, B, 25, 1969, p. 2175.

(2) I. L. KARLE et J. KARLE, *Acta Cryst.*, 16, 1963, p. 969.

(3) Les coefficients d'agitation thermique anisotrope correspondent à la formulation $T(h, k, l) = \exp -(\beta_{11} h^2 + \beta_{22} k^2 + \beta_{33} l^2 + \beta_{23} kl + \beta_{13} hl + \beta_{12} hk)$.

(4) B. BUSETTA et P. MARSAU, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 692.

(5) C. ESCOBAR, P. MARSAU et J. CLASTRE, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1399.

(6) Y. CAM et P. MARSAU, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 309.

(7) P. MARSAU, *Acta Cryst.*, B, 27, 1971, p. 42.

(8) P. MARSAU et M. R. CALAS, *Acta Cryst.*, B, 27, 1971, p. 2058.

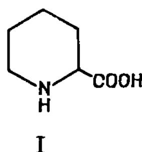
Laboratoire de Cristallographie,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33-*Talence, Gironde.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Détermination potentiométrique des constantes de dissociation acide-base de quelques acides aminés : acide pipécolique, acide hydroxy-4 pipécolique, dihydroxyphénylalanine.* Note (*)

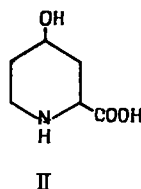
de MM. André Brun et Robert Rosset, présentée par M. Gaston Charlot.

Le tracé des courbes de neutralisation à l'électrode de verre et leur exploitation par la méthode de la fonction de formation de Bjerrum au moyen d'une calculatrice numérique a permis de déterminer avec précision les constantes de dissociation acide-base des acides pipécolique, hydroxy-4 pipécolique et de la dihydroxyphénylalanine. Le cas des fonctions acides très faibles ($pk \sim 13$) est discuté.

Les acides pipécolique (I) et hydroxy-4 pipécolique (II) sont des acides aminés hétérocycliques de formules

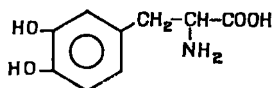


I



II

dont les constantes de dissociation acide-base ne sont pas connues. Par ailleurs la dihydroxyphénylalanine (DOPA) de formule



connaît actuellement sous sa forme lévogyre un grand intérêt dans le traitement de la maladie de Parkinson. Ses constantes de dissociation acide-base ont été déterminées par O. H. Emerson et coll. [1] ainsi que par J. E. Gorton et coll. [2], mais les valeurs différentes données pour le pk correspondant à la fonction acide la plus faible ($pk_1 = 11,68$ et $13,4$) nous ont incité à reprendre cette détermination. Par ailleurs, disposant d'une calculatrice numérique, nous avons pu estimer avec quelle précision il est possible de déterminer le pk d'une fonction acide très faible.

En solution aqueuse les trois acides aminés considérés existent sous la forme d'ions dipolaires ($^{+}H_2N{=}R{-}COO^{-}$ ou $^{+}H_3N{-}R{-}COO^{-}$).

La constante de dissociation acide-base du groupement carboxylique est déterminée par titrage d'une solution 10^{-2} M de l'acide aminé dans de l'eau désionisée à 25°C par de l'acide chlorhydrique 0,1 M, le pH étant mesuré au moyen d'une électrode de verre.

Les autres constantes (groupements $-OH$ ou $=\overset{+}{N}H_2$ ou $-\overset{+}{N}H_3$) sont déterminées par titrage de l'acide aminé par de la soude 0,1 M. On utilise alors une électrode de verre dite « pour haute alcalinité ».

Partie théorique. — On utilise la méthode de la fonction de formation de Bjerrum ([3]).

Nous considérerons le cas de la DOPA symbolisée par $H_3A^{\pm}$. Lors de sa neutralisation par la soude l'électroneutralité de la solution permet d'écrire, à tout instant :

$$[H_2A^-] + 2[HA^{2-}] + 3[A^{3-}] + [OH^-] = [Na^+] + [H^+]. \tag{1}$$

Si l'on désigne par $\bar{n}$ le nombre moyen d'ions hydrogène liés à A, on a

$$\bar{n} = \frac{3[H_3A^{\pm}] + 2[H_2A^-] + [HA^{2-}]}{[H_3A^{\pm}] + [H_2A^-] + [HA^{2-}] + [A^{3-}]} \tag{2}$$

soit, en appelant C la concentration totale de la DOPA et en combinant les relations (1) et (2) il vient

$$\bar{n} = \frac{3\,C - [Na^+] - [H^+] + [OH^-]}{C}. \tag{3}$$

Désignons par :

V le volume initial de la solution de DOPA;

v le volume de solution de soude ajoutée;

T le titre de la solution initiale de DOPA;

t le titre de la solution de soude

la relation (3) s'écrit en fonction des grandeurs expérimentales

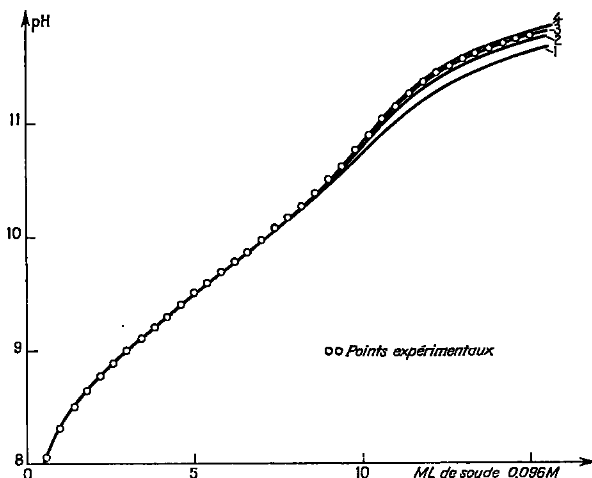
$$\bar{n} = \frac{\dfrac{3\,TV}{V+v} - \dfrac{tv}{V+v} - |H^+| + \dfrac{10^{-14}}{|H^+|}}{\dfrac{TV}{V+v}}. \tag{4}$$

La mesure du pH en fonction de v permet de tracer la courbe $\bar{n} = f\,(\text{pH})$ et de déterminer ainsi les valeurs provisoires de pk_3 et pk_2 qui sont les valeurs du pH pour $\bar{n} = 2{,}5$ et $1{,}5$ respectivement.

L'affinage de ces constantes qui ont des valeurs voisines et interfèrent mutuellement se fait alors en utilisant la relation (2) sous une forme où apparaissent les valeurs des constantes de dissociation acide-base :

$$\bar{n} = \frac{\dfrac{|H^+|}{k_1} + \dfrac{2\,|H^+|^2}{k_1\,k_2} + \dfrac{3\,|H^+|^3}{k_1\,k_2\,k_3}}{1 + \dfrac{|H^+|}{k_1} + \dfrac{|H^+|^2}{k_1\,k_2} + \dfrac{|H^+|^3}{k_1\,k_2\,k_3}}. \tag{5}$$

Avec un programme approprié (calculatrice numérique « Hewlett-Packard » type 9100 A) et en prenant comme valeurs initiales pour k_2 et k_3 celles des constantes « provisoires » (et pour k_1 une valeur supérieure à 12,5 valeur à partir de laquelle cesse toute interférence notable avec pk_2 et pk_3 et sous réserve, bien sûr, d'une justification ultérieure) on obtient rapidement après quelques itérations les valeurs affinées des constantes k_2 et k_3.



Courbes de neutralisation expérimentale et théorique de la DOPA par la soude.

T = 0,010 M; V = 50 ml; t = 0,096 M; pk_3 = 8,97; pk_2 = 10,13.
Valeur de pk_1 : courbe 1 : 12; courbe 2 : 12,5; courbe 3 : 13; courbe 4 : 14.

La connaissance précise de pk_2 et pk_3 permet alors le tracé complet de la courbe théorique de neutralisation par la soude en donnant à pk_1 différentes valeurs. On a en effet d'après (4) :

$$v = \frac{V\left[T(3-\bar{n}) + \frac{10^{-14}}{|H^+|} - |H^+|\right]}{t - \frac{10^{-14}}{|H^+|} + |H^+|},$$

$\bar{n}$ étant calculé par la relation (5) pour chaque valeur du pH.

Résultats expérimentaux. — La figure représente dans le cas de la DOPA la courbe expérimentale de titrage et les courbes théoriques obtenues sur la table traçante du calculateur en donnant à pk_1 différentes valeurs. On voit que lorsque pk_1 est compris entre 12,5 et 14, il n'est guère possible de le déterminer à mieux de 0,5 unité près.

TABLEAU

Acide aminé	Réf.	Milieu	T (°C)	pk_4	pk_3	pk_2	pk_1
Acide pipécolique.........	–	0,01 M	25	–	–	2,28 ±0,04	10,72 ±0,02
Acide hydroxy-4 pipécolique..................	–	0,01 M	25	–	2,11 ±0,04	9,68 ±0,02	13 ±0,5
Dihydroxyphénylalanine (DL)	–	0,01 M	25	2,19 ±0,02	8,97 ±0,02	10,13 ±0,02	13 ±0,5
	(1)	→ 0 (*)	25	2,36	8,68	9,88	11,68
	(2)	KNO_3 1 M	25	2,31	8,71	9,74	13,4

(*) Extrapolation à dilution infinie.

Le tableau rassemble les valeurs des *pk*. Dans chaque cas, nous donnons les valeurs moyennes obtenues par l'exploitation de trois courbes de neutralisation tracées indépendamment.

Avec les concentrations utilisées, le pH mesuré reste inférieur à 12 lors de la neutralisation par la soude et l'emploi d'une électrode de verre pour milieux très basiques permet des mesures précises.

(*) Séance du 24 avril 1972.

(1) O. H. EMERSON, P. L. KIRK et C. L. A. SCHMIDT, *J. Biol. Chem.*, 92, 1931, p. 449.
(2) J. E. GORTON et R. F. JAMESON, *J. Chem. Soc.*, A, 11, 1968, p. 2615.
(3) J. BJERRUM, *Metal ammine formation in aqueous solution*, P. Haase and Son, Copenhague, 1941.

Laboratoire de Chimie analytique,
École Supérieure de Physique et de Chimie de Paris,
10, *rue Vauquelin,*
75-*Paris,* 5e.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la nitruration du strontium.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Motte, Jean-François Brice** et **Jacques Aubry**, présentée par M. Georges Chaudron.

La présence d'hydrogène dans le strontium métallique conduit lors de la nitruration de ce métal à des phases non-stœchiométriques $Sr_3N_{2-x}H_y$ et empêche ainsi d'obtenir une nitruration totale du strontium correspondant au nitrure ionique Sr_3N_2.

Plusieurs travaux consacrés à la nitruration du strontium signalent l'impossibilité d'obtenir un nitrure avec un rapport atomique N/Sr = 2/3, quelles que soient les conditions expérimentales [(1) à (4)].

Gaudé (5) a mis en évidence la formation de quantités non négligeables d'hydrazine à l'hydrolyse du nitrure.

Emons (2) signale l'existence d'une variété jaune de « nitrure », combinaison du nitrure Sr_3N_2 avec l'hydrure SrH_2; l'hydrogène est supposé provenir de la pyrolyse des traces d'huile dans laquelle le métal est conservé.

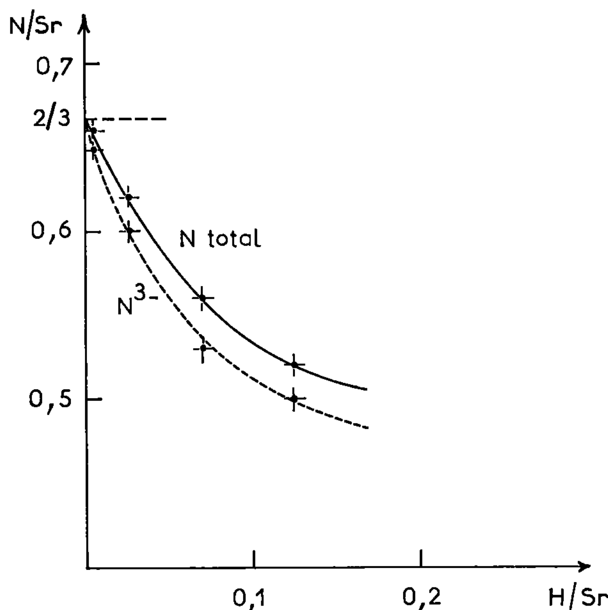
Nous avons cherché l'influence possible de l'hydrogène sur la nitruration du strontium; en effet, l'analyse élémentaire des phases nitrurées montre des teneurs en hydrogène importantes en proportion molaire. Il apparaît que la quasi-totalité de cet hydrogène se trouve dans le métal lui-même avant nitruration.

Tableau I

Phase	Composition	Azote ammoniacal	Azote + hydrogène
1............	$SrN_{0,52}H_{0,12_5}$	0,50	$0{,}64_8$
2............	$SrN_{0,56}H_{0,07}$	$0{,}52_5$	0,63
3............	$SrN_{0,62}H_{0,02_5}$	0,60	$0{,}64_8$
4............	$SrN_{0,66}H_{0,00_5}$	$0{,}64_9$	$0{,}66_8$

Si les fiches d'analyse donnent des teneurs de l'ordre de 0,01 % (en masse), on constate que le métal recèle en fait des quantités d'hydrogène nettement supérieures, de l'ordre de 0,12 %. Ce métal réagit avec l'azote moléculaire dès 380°C avec formation d'une phase ternaire : strontium, azote, hydrogène. Les différentes phases ont été obtenues en faisant varier les conditions de température et en appliquant à certains échantillons du métal un traitement de déshydrogénation avant d'effectuer

la nitruration. La figure représente les variations de la teneur en azote total (et azote ammoniacal) en fonction de la teneur en hydrogène. Nous avons utilisé une méthode de dosage manométrique de l'azote et de l'hydrogène en oxydant les produits par l'oxyde de cuivre. L'azote ammoniacal est obtenu par la méthode d'hydrolyse de Kjeldahl.



La somme (N + H) reste voisine de 2/3, le passage d'une phase à l'autre correspond à une substitution azote-hydrogène. Ces phases peuvent se formuler :



$$Sr_3N_{2-x}H_y.$$

Les diagrammes de diffraction X des poudres (rayonnement $K_\alpha Co$) sont pratiquement identiques. Nous observons seulement de petites variations sur la position et l'intensité de certaines raies.

Le tableau II correspond à la phase de composition $SrN_{0,52}H_{0,123}$. Le diagramme s'indexe à partir d'une maille monoclinique ([4]) de paramètres

$$\left.\begin{matrix} a = 7,25\,\text{Å} \\ b = 3,85\,\text{Å} \\ c = 6,67\,\text{Å} \end{matrix}\right\} \beta = 108^\circ.$$

Les phases numérotées 1, 2 et 3 sont obtenues par nitruration à température élevée (de 730 à 900°C) du métal brut, celui-ci étant simplement décapé mécaniquement sous boîte à gants. Pour la phase 4, la nitru-

ration est effectuée à la température la plus basse possible, au seuil de nitruration du métal (370-380°C) après un traitement déshydrogénant. Celui-ci consiste dans le chauffage à 380°C sous atmosphère d'argon du bloc de strontium enrobé dans du « nitrure » technique.

TABLEAU II

d_{obs} (Å)	I	d_{calc} (Å)	*h k l*
6,90	m	6,89	1 0 0
3,44	f	3,447	2 0 0
3,17	FF	3,175	0 0 2
2,80	F	2,803	1 1 1
2,59	f	2,597	1 0 2
2,30	ff	2,299	3 0 0
2,21	f	2,212	2 1 1
2,04	ff	2,043	2 0 2
1,921	m	1,927	0 2 0
1,850	ff	1,855	0 1 3
1,676	f	1,680	1 1 3
1,642	m	1,647	0 2 2
1,637	ff	1,638	3 0 2
1,584	f	1,588	0 0 4

Nous avons pu ainsi obtenir pratiquement le nitrure Sr_3N_2 avec la phase 4 : $SrN_{0,66}H_{0,005}$, dont la teneur en azote est de 9,6 % pour une teneur théorique 9,63 %.

Il apparaît que la différence entre les teneurs en azote total et azote ammoniacal diminue avec la teneur en hydrogène des phases ternaires pour s'annuler à la limite. Ceci tend à montrer que le nitrure de strontium Sr_3N_2 s'apparente aux nitrures ioniques M_3N_2 formés par les éléments de la colonne II_A de la classification périodique.

(*) Séance du 8 mai 1972.

(1) T. Rieber, *Diss.*, T. H. Hannover.
(2) H. H. Emons, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 333, 1964, p. 99.
(3) P. P. Alexander, U. S. P. n° 2.467.647 (1945-1949).
(4) J. Gaudé et J. Lang, *Rev. Chim. min.*, 7, 1970, p. 1059.
(5) J. Gaudé et J. Lang, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 510.

Laboratoire de Chimie du Solide associé au C. N. R. S. n° 158,
Service de Chimie minérale A,
Université de Nancy I,
Case officielle 72,
54-*Nancy* 01,
Meurthe-et-Moselle.

CHIMIE MINÉRALE. — *Domaine d'homogénéité à haute température des sulfotellurures de terres rares* $L_2Te_{3-x}S_x$ (L = Er, Tm, Lu) *de type* Sc_2S_3. Note (*) de M[lle] Geneviève Guémard, MM. Charles Souleau et Jean Flahaut, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans un domaine de température restreint (de 1150°C à la fusion), on obtient par substitution du tellure par le soufre dans les tellurures de terres rares L_2Te_3 (L = Er, Tm, Lu), une solution solide continue $L_2Te_{3-x}S_x$, dans laquelle x approche la valeur $x = 2$, sans toutefois l'atteindre. Pour de petites valeurs de x, on conserve exactement la structure Sc_2S_3 du tellurure L_2Te_3. Pour des valeurs supérieures de x, on voit apparaître une déformation quadratique du sous-réseau cubique de la structure Sc_2S_3. Des calculs d'intensité de raies de diffraction de rayons X, comparés aux intensités mesurées sur les diagrammes de poudre, mettent en évidence un désordre total dans l'occupation des sites des non-métaux.

Parmi les composés ternaires formés entre le soufre, le tellure et un élément lourd des terres rares, nous avons précédemment [1] mis en évidence une phase orthorhombique $(LS)_2Te$ de basse température, admettant un domaine d'homogénéité $(LS)_2Te_{1+x}$ le long de la ligne LS-Te, le composé $(LS)_2Te$ se situant à l'intersection de cette ligne et de la ligne L_2S_3-L_2Te_3. Le chauffage de la phase orthorhombique $(LS)_2Te$ à haute température fait apparaître une nouvelle phase qui nous a conduits à étudier la ligne L_2S_3-L_2Te_3. Cette étude fait l'objet de la présente Note.

Les mélanges en différentes proportions de L_2S_3 et de L_2Te_3 (L = Er, Tm, Lu) sont comprimés à 6 t/cm² et introduits dans des tubes de silice protégés intérieurement par un miroir de carbone. Les tubes sont scellés sous vide, chauffés progressivement jusqu'à 900, 1200 ou 1300°C puis trempés. On effectue les clichés de poudre à l'aide d'une chambre de rayons X à monochromateur Guinier-de Wolf, avec anticathode de cuivre. Dans les trois séries d'essais il existe une solution solide à partir du tellurure L_2Te_3, mais les résultats sont différents suivant les températures de trempe utilisées :

— à 900°C : pour des compositions proches de L_2Te_3, on observe la conservation du diagramme de poudre de celui-ci, avec un léger déplacement des raies, dans le sens d'une diminution des paramètres de la maille. La solution solide s'écrit $L_2Te_{3-x}S_x$; x atteint la valeur $x = 0{,}18$ (L = Er). Au-delà de cette valeur nous retrouvons les raies caractéristiques des diagrammes de poudre de la phase de basse température $(LS)_2Te$, puis celles de L_2S_3;

— à 1200°C : les préparations chauffées 30 mn à cette température puis trempées montrent l'existence d'un domaine d'homogénéité $L_2Te_{3-x}S_x$ beaucoup plus étendu que dans le cas précédent, x dépassant alors la valeur 0,18 pour atteindre par défaut une valeur proche de $x = 2$ près de la composition $(LS)_2Te$. Les raies des diagrammes de poudre qui se déplacent

d'abord régulièrement, se dédoublent pour certaines d'entre elles à partir de $x = 0,60$. Au-delà de $x = 2$ nous voyons apparaître les raies caractéristiques de L_2S_3 ;

— à 1300°C : nous atteignons un état proche de la fusion et nous sommes limités dans cette étude par l'attaque des tubes de silice.

Les diagrammes de poudre de l'ensemble des phases précédentes recuites à la température de 800°C montrent les raies de la phase $(LS)_2Te$ orthorhombique de basse température et de la limite atteinte par la solution solide $L_2Te_{3-x}S_x$ à 800°C.

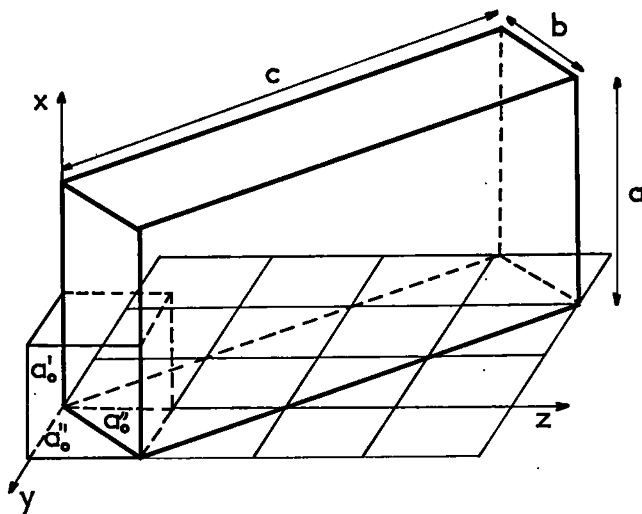


Fig. 1. — Maille orthorhombique, type Sc_2S_3, construite sur le sous-réseau cubique d'arête a_0, ou quadratique d'arêtes a'_0 et a''_0.

Pour préciser les limites et la nature de la solution solide, nous devons rappeler les caractéristiques de la structure de L_2Te_3 [2] (*fig.* 1) : il s'agit d'une structure dérivée du type NaCl, dans laquelle l'occupation des sites c. f. c. anioniques est complète, tandis que celle des sites c. f. c. cationiques est incomplète, laissant un site sur trois vacant. Un ordre au niveau de ces lacunes introduit une surstructure orthorhombique de type Sc_2S_3 (groupe d'espace F *ddd*) [3]. On construit la maille orthorhombique (à faces centrées) sur le réseau cubique à faces centrées d'arête a_0, les paramètres orthorhombiques étant égaux à

(1) $$a = 2\,a_0, \qquad b = a_0\sqrt{2}, \qquad c = 3\,a_0\sqrt{2}.$$

A l'intérieur des solutions solides $L_2Te_{3-x}S_x$, nous conservons les raies de surstructure et donc la même maille orthorhombique. Par contre, le sous-réseau qui est cubique pour L_2Te_3 et dans les domaines de solution

solide proches de cette composition, cesse d'être cubique et devient quadratique, de paramètres a'_0 et a''_0 (*fig.* 1), pour des teneurs plus élevées en soufre. Les paramètres orthorhombiques de surstructure se déduisent des valeurs a'_0 et a''_0 à partir des relations :

$$a = 2\,a'_0, \qquad b = a''_0\sqrt{2} \qquad \text{et} \qquad c = 3\,a''\sqrt{2}.$$

Dans le cas de l'erbium, la composition pour laquelle s'établit cette déformation du sous-réseau est mise en évidence sur la figure 2 : $x = 0{,}60$. La limite supérieure de la solution solide atteint la composition $Er_2Te_{1,11}S_{1,89}$.

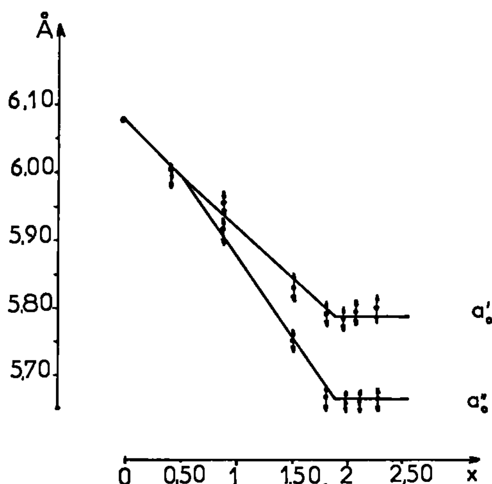


Fig. 2. — Compositions et paramètres a'_0 et a''_0 du sous-réseau pseudo-cubique des phases orthorhombiques $Er_2Te_{3-x}S_x$, de type Sc_2S_3.

La grande dissemblance entre le soufre et le tellure laisse prévoir, pour certaines compositions, la possibilité d'une mise en ordre des anions. Par contre, le fait que la solution solide n'existe qu'au-dessus de 1150°C, est en faveur du désordre. De plus, l'observation des clichés Guinier-de Wolf, où sont particulièrement bien mises en évidence les raies centrales de la surstructure, ne montre aucune variation brusque dans l'intensité de celles-ci, tout le long de la solution solide, ce qui aurait révélé l'apparition d'un ordre pour certaines compositions privilégiées. Nous avons effectué un calcul des intensités des raies des diagrammes de poudre pour le rapport S/Te = 1, c'est-à-dire pour la composition $Er_2S_{1,50}Te_{1,50}$, dans le cas d'un désordre total, et dans le cas d'un ordre partiel, dans lequel, sur les 48 sites anioniques que comporte la structure Sc_2S_3, 16 atomes de tellure occupent les 16 positions (*f*), tandis que 8 atomes de tellure + 24 atomes de soufre occupent d'une manière statistique les 32 positions (*g*).

Les résultats des calculs comparés à ceux des mesures effectuées par densitométrie sur les clichés de Guinier-de Wolf, sont en faveur du désordre total (tableau).

TABLEAU

$Er_2Te_{1,50}S_{1,50}$, *type* Sc_2S_3 : *intensités des raies centrales du diagramme de poudre*
(Chambre de Guinier-de Wolf)

Indices	Intensités calculées		Intensités
h k l	ordre partiel	désordre total	mesurées
1 1 1	40,7	40,7	40
0 0 4	0	6,2	8
2 0 2	28,3	10,4	10
1 1 3	0	0	0
1 1 5	21,5	21,4	20
0 2 2	0,9	6,9	6
3 1 1	17,8	17,6	14
1 1 7	14,6	14,6	12
0 0 8	0	2,5	<5

(*) Séance du 24 mai 1972.

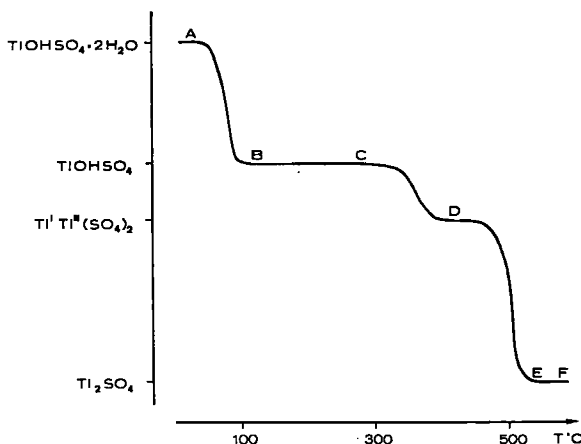
(1) G. Ghémard, Ch. Souleau et J. Étienne, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 468.
(2) J. Flahaut, P. Laruelle, M. P. Pardo et M. Guittard, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1399.
(3) J. P. Dismukes et J. G. White, *Inorganic Chemistry*, 3, 1964, p. 1220.

Laboratoire de Chimie minérale,
Équipe associée
au C. N. R. S.,
U. E. R. des Sciences
Pharmaceutiques et Biologiques,
Paris-V,
4, avenue de l'Observatoire,
75-Paris, 6e.

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude des sels de thallium III : l'hydroxysulfate* $Tl^{III}OHSO_4$, 2 H_2O. Note (*) de M. **Joseph Tudo**, Mme **Michèle Tudo** et M. **Bernard Jolibois**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude de l'évolution thermique du dihydrate de l'hydroxysulfate de thallium III, a permis de caractériser, pour la première fois, les composés $Tl^{III}OHSO_4$, $Tl^{I}Tl^{III}(SO_4)_2$ et $Tl^{I}_3Tl^{III}(SO_4)_3$. Le premier cristallise dans le système orthorhombique ($a = 7{,}78 \mp 0{,}02$ Å, $b = 6{,}74 \mp 0{,}02$ Å et $c = 7{,}33 \mp 0{,}02$ Å) et le second dans le système rhomboédrique (paramètres de la maille hexagonale $a = 4{,}93 \mp 0{,}01$ Å et $c = 25{,}05 \mp 0{,}05$ Å).

L'étude de la solubilité de l'oxyde Tl_2O_3 dans l'acide sulfurique a permis à Meyer et Wilk [1], d'isoler l'hydroxysulfate de thallium III : $TlOHSO_4$, 2 H_2O. Par contre pour Johansson [2], il s'agit de l'hémipentahydrate dont il précise d'ailleurs la structure.



Dans le cadre de nos travaux nous avons été amenés à reprendre la préparation de ce sel et à suivre son comportement thermique.

La solution obtenue après attaque à chaud de Tl_2O_3 par H_2SO_4 à 20 % laisse déposer, au bout de quelques jours, des cristaux blancs qui sont lavés à l'éther et à l'alcool. L'analyse chimique leur attribue la formule $TlOHSO_4$, 2 H_2O. Une étude des mesures de tension de vapeur à partir d'un produit humide confirme ce degré d'hydratation. Le spectre de diffraction des rayons X étant identique à celui signalé par Johansson pour $Tl_2(OH)_2(H_2O)_4(SO_4)_2.H_2O$, nous pensons que la molécule d'eau libre, doit être une molécule d'eau excédentaire, retenue par le vrai dihydrate.

La figure représente la courbe obtenue lors de l'évolution de $TlOHSO_4$, $2 H_2O$ sous oxygène, pour un programme de 60°C/h. Le composé $TlOHSO_4$ est isolé à 120°C (palier BC) comme le confirment l'analyse chimique et la perte de masse. Il se présente sous la forme d'une poudre blanche. Isomorphe de $V^{III}OHSO_4$ ([3]), il cristallise dans le système orthorhombique avec les paramètres :

$$a = 7,78 \mp 0,02 \text{ Å}, \quad b = 6,74 \mp 0,02 \text{ Å}, \quad c = 7,33 \mp 0,02 \text{ Å}.$$

Au-delà de 300°C, la dégradation du sel anhydre entraîne la réduction du thallium III en thallium I. En effet le produit blanc, formé en D à 420°C, renferme du thallium III et du thallium I dans le rapport un et correspond au sulfate $Tl^{I}Tl^{III}(SO_4)_2$. L'analyse radiocristallographique le classe dans la série des aluns anhydres du type $A^{I}Tl^{III}(SO_4)_2$ avec $A = K$, Rb et NH_4 ([4]).

Les paramètres sont :

$$a_r = 8,82 \mp 0,02 \text{ Å}, \quad \alpha = 32°25' \text{ pour la maille rhomboédrique}$$

et

$$a_h = 4,93 \mp 0,01 \text{ Å}, \quad c = 25,05 \mp 0,05 \text{ Å} \text{ pour la maille hexagonale correspondante}$$

Le terme final (palier EF) correspond au sulfate de thallium I, Tl_2SO_4.

En réalité la transformation de l'alun anhydre en sulfate de thallium I est plus complexe, comme le prouve l'analyse cristallographique de la décomposition de $TlOHSO_4$, $2 H_2O$ à l'aide d'une chambre à régulation de température. Cette étude confirme bien le passage progressif du dihydrate au sel anhydre puis au sulfate double. Elle montre en plus la formation d'un nouveau composé, qui apparaît pur dans un très petit domaine de température, entre l'alun anhydre et le sulfate de thallium I.

Afin de l'identifier, nous avons étudié le système $Tl^{I}Tl^{III}(SO_4)_2$-Tl_2SO_4. Des mélanges $x\,Tl^{I}Tl^{III}(SO_4)_2$ et $(1 - x)\,Tl_2SO_4$ sont chauffés, à l'air à 320°C, pendant 24 h, sur le porte échantillon de la chambre à régulation de température. L'examen des spectres X révèle, pour $x = 0,5$, l'existence d'un produit pur, identique à celui rencontré dans l'étude de

TABLEAU

d (Å)	I	*d* (Å)	I	*d* (Å)	I
4,480	m	2,928	f	1,834	tf
4,444	m	2,888	F	1,761	tf
4,300	m	2,822	mF	1,739	tf
3,884	m	2,336	f	1,730	f
3,778	m	2,317	tf	1,697	m
3,457	TF	2,223	f	1,581	tf
3,392	F	2,156	m	1,490	f
2,997	tf	2,078	f	1,440	m
2,938	f	1,971	tf	1,424	m

la dégradation thermique : il s'agit du sulfate double $3\,Tl_2SO_4 . Tl_2(SO_4)_3$ ou $Tl^{I}_3\,Tl^{III}(SO_4)_3$ (spectre X, tableau). Son domaine de stabilité thermique explique pourquoi il n'apparaît pas dans l'analyse thermogravimétrique précédente, il est cependant décelable lors d'un chauffage très lent, de l'ordre de 5°C/h. L'étude actuellement en cours sur le système $Tl_2(SO_4)_3$-Tl_2SO_4 précisera ses transformations en fonction de la température.

(*) Séance du 8 mai 1972.

(1) MEYER et MILK, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 132, 1923, p. 239.
(2) JOHANSSON, *Acta Chem. Scand.*, 13, 1959, p. 925.
(3) J. TUDO et G. LAPLACE, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1382.
(4) PANNETIER, MANOLI et HERPIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 485.

Institut Universitaire de Technologie,
80-Amiens, Somme
et
Laboratoire de Chimie appliquée
de l'U. E. R. Sciences,
33, rue Saint-Leu,
80-Amiens, Somme.

CHIMIE MINÉRALE. — *Réaction du cyanure d'hydrogène gazeux sur le manganèse et les métaux de la triade du fer.* Note (*) de M. Marcel Caillet, Mlle Annick Noulhiane et M. Jean Besson, présentée par M. Georges Champetier.

Le cyanure d'hydrogène réagit sur le manganèse, le fer, le cobalt et le nickel, au-dessus de 300 ou 400°C suivant le cas. Le produit de la réaction est, soit un mélange de carbure et de nitrure (Mn, Fe), soit un carbonitrure ou éventuellement, le mélange métal en poudre, graphite résultant de la décomposition du carbonitrure (Co, Ni).

Dans une Note précédente [1] nous avons étudié le comportement des métaux de transition des familles IV, V et VI en présence de cyanure d'hydrogène gazeux à haute température. Nous donnons ici les résultats concernant le manganèse et les métaux de la triade du fer.

Les techniques expérimentales sont analogues à celles décrites antérieurement [[1], [2], [3]]. Les produits obtenus sont indiqués dans le tableau ci-dessous :

Tableau

Métal étudié	Domaines de température (°C)	Produits formés
Mn..............	400-1200	Mn_8C_3 (hex.) + Mn_4N (cub.)
Fe...............	300- 600	Fe_3C (orthorh.) + Fe_4N (cub.)
	600-1200	Fe_3C (orthorh.) + Graphite
Co...............	400- 600	$Co_2(C, N)$ (orthorh.)
	600-1000	Co (poudre, cub.) + Graphite
Ni...............	400- 600	$Ni_3(C, N)$ (hex.)
	600-1000	Ni (poudre, cub.) + Graphite

Ce tableau appelle les précisions et commentaires suivants :

— Le *manganèse* est attaqué par le cyanure d'hydrogène au-dessus de 400°C. La réaction fournit le nitrure Mn_4N (c. f. c.) et un carbure hexagonal, isotype de Cr_7C_3 mais dont la composition, selon Picon et Flahaut [4] correspond à Mn_8C_3. Les deux produits ne constituent qu'une seule couche dont l'épaisseur atteint 100 μ en 12 h à 800°C; cette couche est très fragile et se détache partiellement du métal.

A partir de 1000°C on note une sublimation importante du métal qui se dépose alors sur les parois supérieures du tube de réaction; ce dépôt réagit avec HCN pour donner les mêmes produits qu'à température inférieure, c'est-à-dire Mn_4N et Mn_8C_3 hexagonal.

Par contre, le résidu correspondant au métal non sublimé fournit un diffractogramme X différent, pouvant s'identifier à celui de la variété cubique du carbure Mn_8C_3, variété qui, selon [4], apparait lorsque le manganèse est chauffé en présence de graphite au-dessus de 1250°C.

— Le *fer* est attaqué par le cyanure d'hydrogène dès 300°C environ. La couche de produits formés atteint l'épaisseur de 20 μ en 50 h à 500°C. Jusqu'à 600°C environ, la diffraction X met en évidence la formation de deux composés : le nitrure Fe_4N (forme γ' cubique) et le carbure Fe_3C (cémentite, orthorhombique). Au-dessus de 600°C, l'analyse radiocristallographique ne permet d'identifier que la cémentite, associée à du graphite provenant sans doute de la décomposition de HCN; cependant, l'analyse chimique indique encore la présence d'azote (de l'ordre de 0,5 % en poids) dans la couche formée. Ce fait peut s'expliquer :

— soit par une dissolution de l'azote dans la cémentite à haute température;

— soit par la présence, à côté de la cémentite, d'un carbonitrure Fe_3 (C, N), phase ε à structure hexagonale étudiée par Jack [5], non identifiable ici car tous ses pics de diffraction X sont masqués par certains pics de la cémentite.

— Pour le *cobalt*, les expériences sont effectuées avec un mélange des deux variétés allotropiques du métal, α hexagonale et β cubique, car il est très difficile d'obtenir le cobalt seulement sous la forme α. Jusqu'à 400°C l'action du cyanure d'hydrogène ne conduit pas à un composé défini. Toutefois, une légère augmentation des paramètres c et a, de l'ordre de 1 %, semble traduire une dissolution d'azote ou (et) de carbone dans le métal.

A partir de 400°C environ la diffraction X permet d'identifier une phase isotype de Co_2C et Co_2N. Son épaisseur atteint 10 μ en 12 h à 500°C. Les composés Co_2C et Co_2N cristallisant tous deux dans le système orthorhombique avec des paramètres extrêmement voisins, l'étude radiocristallographique ne permet pas de les différencier mais l'analyse chimique de la couche formée indique la présence simultanée de carbone et d'azote; il s'agit donc d'un carbonitrure Co_2 (C, N). On sait que le carbure Co_2C est métastable à ces températures et sa présence ne peut s'expliquer que par sa vitesse de décomposition très faible.

Par contre, au-dessus de 600°C, ce carbonitrure se décompose avec une vitesse notable et on ne l'observe plus dans le produit de réaction mais il doit encore se former de façon transitoire car le cobalt après réaction est réduit en poudre. Il est remarquable de constater que cette poudre est constituée uniquement de la forme β cubique de haute température. On peut penser que l'état de division du métal facilite la trempe et conserve ainsi une forme métastable mais présentant toujours, même pour le métal massif, une tendance marquée à subsister à température ordinaire.

— Le *nickel* est attaqué par le cyanure d'hydrogène à partir de 400°C environ avec une vitesse comparable à celle du cobalt. Ici encore l'analyse diffractométrique jointe à l'analyse chimique permet d'identifier, jusqu'à 600°C, un carbonitrure de formule Ni_3 (C, N) hexagonal. Comme précédemment, les composés Ni_3C et Ni_3N sont seulement métastables à ces températures. Au-dessus de 600°C environ, leur décomposition est suffisamment rapide pour qu'ils ne puissent pas être observés. On obtient alors du graphite associé au métal qui se réduit en poudre.

Nous avons en outre parfois noté la présence sur les diffractogrammes obtenus au-dessous de 600°C de raies de faible intensité, étrangères à la phase hexagonale. Celles-ci, déjà signalées antérieurement [6], avaient été attribuées à un autre nitrure de nickel; mais des travaux plus récents [7], réalisés sur couches minces de nitrure Ni_3N, par diffraction électronique, ont montré qu'il s'agit de raies de surstructure dues à un réarrangement des atomes d'azote et de nickel dans le réseau Ni_3N.

(*) Séance du 15 Mai 1972.

(1) M. Caillet, Y. Lagarde et J. Besson, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1867.
(2) Y. Lagarde, *Thèse de Doctorat de Spécialité*, Grenoble, 1971.
(3) M. Caillet, Y. Lagarde et J. Besson, *Rev. Chim. min.*, 8, 1971, p. 605.
(4) M. Picon et J. Flahaut, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 534.
(5) K. H. Jack, *Proc. Roy. Soc.*, A, 195, 1948, p. 34.
(6) J. J. Trillat, L. Tertian, N. Terao et C. Lecompte, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1957, p. 804.
(7) N. Terao et A. Berghezan, *J. Phys. Soc. Japan*, 14, 1959, p. 139.

E. N. S. d'Electrochimie
et d'Electrométallurgie
de Grenoble,
Laboratoire de Chimie
minérale,
Domaine Universitaire,
38-*Saint-Martin-d'Hères*
Isère.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude expérimentale de l'hydrolyse du chlorure de nitrosyle.* Note (*) de MM. **Maurice Colette** et **Roger Perrot**, présentée par M. Georges Champetier.

Expériences montrant que le monoxyde d'azote formé lors de l'hydrolyse du chlorure de nitrosyle correspond bien à la dismutation de l'acide nitreux.

L'un de nous a montré que l'hydrolyse du chlorure de nitrosyle par des solutions d'hydroxyde de potassium à la température ordinaire engendre une quantité souvent importante de monoxyde d'azote pouvant correspondre à 30 % du chlorure de nitrosyle engagé. Malgré l'excès d'hydroxyde de potassium, une partie de l'acide nitreux formé transitoirement selon $NOCl + OH^- \rightarrow Cl^- + HNO_2$ se dismute suivant le schéma $3\,HNO_2 \rightarrow 2\,NO + H^+ + NO_3^- + H_2O$; le rapport des masses d'azote à l'état de NO et à l'état d'acide nitrique étant voisin de 2. Ce n'est qu'en milieu très alcalin et froid, par exemple avec de l'hydroxyde de potassium 10 N à 0°, que tout le chlorure de nitrosyle se retrouve à l'état de nitrite [1].

Il nous avait déjà semblé utile d'étudier l'hydrolyse du chlorure de nitrosyle par l'eau pure. Les auteurs qui se sont intéressés à ce problème l'ont abordé du point de vue thermodynamique ou cinétique. Les principales données sont contenues dans les travaux de H. Schmid et de A. Maschka [2]. Nous avons repris nos essais antérieurs et avons cherché à faire le bilan de l'azote en déterminant à un moment donné la quantité de NO formé et d'acide nitreux présent.

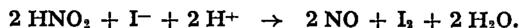
Le mode opératoire est le suivant : un tube de verre d'environ 100 cm^3 contient de l'eau, des percuteurs en verre et une ampoule de chlorure de nitrosyle. La partie supérieure du tube laboratoire va en se rétrécissant pour se terminer par un tube étroit qui est scellé après élimination de l'air. La rupture de l'ampoule provoque l'hydrolyse pratiquement instantanée du chlorure de nitrosyle. On peut observer une coloration bleu clair fugace.

En reliant la pointe effilée du tube à une burette à mercure et en la brisant doucement, on mesure la pression du gaz constitué de monoxyde d'azote pur.

L'expérience montre que la quantité de monoxyde d'azote formé augmente un peu avec le temps. En effet, la vitesse de dismutation de

l'acide nitreux décroît quand sa concentration diminue. C'est ainsi que la proportion de NOCl réduit en NO peut varier de 35 à 45 % quand les analyses de gaz sont faites tout de suite ou quelques heures après l'hydrolyse.

Pour pouvoir faire le bilan de la dismutation, il est nécessaire de connaître la quantité d'acide nitreux présent au moment où on mesure la pression du monoxyde d'azote. Pour cela le tube laboratoire est muni d'un embranchement latéral d'une vingtaine de centimètres cubes, soudé à la partie étroite du tube laboratoire et séparé de lui par un robinet. Ce tube latéral renferme une solution concentrée d'iodure de potassium qu'on fait couler dans la solution d'acide nitreux dès que la mesure de la pression de NO est faite. De l'iode est libéré en même temps qu'une nouvelle quantité de NO, conformément au schéma



$$2\,HNO_2 + I^- + 2\,H^+ \rightarrow 2\,NO + I_2 + 2\,H_2O.$$

L'acide nitreux est donc dosé soit par la mesure de la nouvelle pression et du volume de NO, soit par titrage de l'iode libéré, après élimination du monoxyde d'azote.

L'acide nitrique formé par la dismutation de l'acide nitreux est évalué par différence. Nous nous proposons de le doser aussi à l'avenir.

Ce qui est important de connaître, c'est le rapport de la masse de l'azote sous forme de NO apparu au moment de l'hydrolyse et de la masse de l'azote nitrique. Ce rapport est assez voisin de 2, malgré l'imprécision des analyses, en accord avec le schéma représentant la dismutation de l'acide nitreux.

Les expériences ont été faites à une température voisine de 20°C; la réaction d'hydrolyse étant exothermique, la température augmente un peu. Cette augmentation est limitée si on utilise un fort excès d'eau jouant le rôle de volant thermique.

Nous avons employé 15 g d'eau pour environ 1 g de chlorure de nitrosyle, c'est-à-dire 50 fois plus qu'il n'en faut.

Si on triple ou quadruple la quantité d'eau, la variation de température devient très faible; mais on remarque que la quantité de monoxyde d'azote formé est bien diminuée; en effet la stabilité de l'acide nitreux est augmentée.

On constate aussi que lorsque la pression du monoxyde d'azote est faible, la dismutation de l'acide nitreux est plus importante.

Le tableau ci-contre donne quelques valeurs numériques illustrant ce qui précède.

TABLEAU

I Masse (g) H_2O	II Masse (g) NOCl	III Masse N corresp.	IV Volume (cm^3) NO_{20°	V Pression (Torr) NO	VI Masse N corresp.	VII % N en NO	VIII Masse N en HNO_2	IX Masse N en HNO_3	Rapport VI/IX
15	1,443	0,309	61	2620	0,122	39,5	–	–	–
15	1,140	0,244	64,5	1890	0,093	38,5	0,101	0,049	1,90
15	0,8925	0,191	70,5	1390	0,075	39	{ 0,079	0,034	2,20
							{ 0,082	–	–
15	1,076	0,230	81	1475	0,092	39,8	{ 0,094	0,044	2,1
							{ 0,097	–	–
15	0,041	0,094	82,5	693	0,044	46,6	–	–	–
15	0,453	0,097	108	540	0,044	46	{ 0,031	0,020	2,18
							{ 0,032	–	–
60	1,001	0,214	76	1078	0,063	29,5	{ 0,116	–	–
							{ 0,118	0,033	1,92
60	1,094	0,234	77,5	1453	0,086	40	{ 0,098	–	–
							{ 0,102	0,046	1,87
15	1,101	0,235	78,5	1830	0,109	46...	après 2 h		d'attente
15	0,847	0,181	67,5	1620	0,083	46...	»	5 h	–
60	0,955	0,204	79	1145	0,069	34...	»	1 h 30 mn	–
60	0,956	0,205	107	972	0,078	38,7.	»	8 h	–
15	0,918	0,196	70	1655	0,088	44,8.	»	2 h 30 mn	–

Nous publierons plus tard nos résultats concernant la limitation de l'hydrolyse du chlorure de nitrosyle par déplacement de l'équilibre.

Dans la colonne VIII quand deux valeurs sont données pour un même essai, la deuxième correspond au dosage iodométrique de l'acide nitreux.

(*) Séance du 24 mai 1972.

(1) A. PERRET et R. PERROT, *Comptes rendus*, 193, 1931, p. 937; *voir* aussi C. DEVIN, *Thèse Sciences*, Besançon, 1961.

(2) H. SCHMID et A. MASCHKA, *Z. Physik. Chem.*, 49 B, 1941, p. 171.

Faculté des Sciences de Tunis
Département de Chimie,
Campus universitaire,
Tunis, Tunisie
et
Laboratoire de Chimie générale
de la Faculté des Sciences,
32, rue Mégevand,
25-Besançon, Doubs.

CHIMIE MINÉRALE. — *Action du trifluorure de phosphore sur les oxydes* NiO, Co_3O_4 *et* Fe_2O_3. Note (*) de M. **Marcel Chaigneau** et Mme **Monique Santarromana**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'action de PF_3 sur NiO et Co_3O_4, à 500°C, conduit à la formation des phosphures correspondants par l'intermédiaire d'un composé fluorophosphoré. Dans les mêmes conditions, à partir de Fe_2O_3, on n'obtient pas de phosphure mais un composé fluorophosphoré non stœchiométrique.

L'étude de l'action du trifluorure de phosphore sur des oxydes des groupes VB [1], VI A [2] et VI B [3] a été poursuivie sur des oxydes des métaux du groupe VIII, à savoir NiO, Co_3O_4 et Fe_2O_3, et les résultats obtenus font l'objet de cette Note. Rappelons que les essais ont été conduits selon une méthode dynamique en soumettant les oxydes à l'action d'un courant de trifluorure de phosphore à des températures déterminées.

Oxyde de nickel : NiO. — La réaction débute aux environs de 400°C mais n'atteint une vitesse appréciable qu'à 500°C, température à laquelle il faut encore près de 14 h pour observer l'évolution complète des phénomènes.

Pendant les premières heures, il se produit une augmentation de poids du contenu de la nacelle; puis, pendant les dernières heures de chauffage, une perte jusqu'à poids constant, correspondant sensiblement à celui de la prise d'essai. Le composé de couleur noire ainsi obtenu correspond au phosphure de nickel : Ni_2P comme le montrent le diagramme de rayons X et les analyses (calculé %, Ni 79,11; P 20,89; trouvé %, Ni 80,71; P 19,25).

En raison de la variation de masse qui se produit au cours de la réaction, il n'est pas possible d'admettre le passage direct de l'oxyde au phosphure, qui se serait effectué à poids sensiblement constant tout au long de l'essai. Le mécanisme de cette réaction peut donc être envisagé en tenant compte de la formation intermédiaire d'un composé de coordination constitué à la fois d'oxyde de nickel et de trifluorure de phosphore, ce dernier jouant le rôle d'accepteur. Cette hypothèse est en accord avec l'examen du diagramme de rayons X d'un composé de ce type, obtenu après 7 h de chauffage, qui donne les résultats du tableau où nous avons rapporté les données relatives à NiO [5] et à Ni_2P [4]. On constate, en effet, que les raies propres à NiO et Ni_2P sont accompagnées de raies nouvelles sans correspondance avec la littérature connue (4,15; 3,74; 2,93; 2,81; 1,34; 1,16; 1,05; 1,03; 1,02; 0,97).

Oxyde de cobalt : Co_3O_4. — L'action de PF_3 sur Co_3O_4 a été étudiée à 500°C car, comme pour NiO, la vitesse de réaction est très lente au-dessous de cette température. On constate alors, après 14 h de chauffage, l'appa-

TABLEAU

Intensité relative	d (Å) trouvé	d (Å) Ni_2P	d (Å) NiO	Intensité relative	d (Å) trouvé	d (Å) Ni_2P	d (Å) NiO
f........	4,15	–	–	m.......	1,30	1,30	–
f........	3,74	–	–	mF.....	1,27	1,27	–
ff.......	2,93	–	–	f........	1,26	–	1,259
ff.......	2,81	–	–	m.......	1,20	1,19	1,206
m.......	2,41	–	2,41	f........	1,16	–	–
F.......	2,21	2,21	–	m	1,10	1,10	–
mF.....	2,09	–	2,088	f........	1,08	1,08	–
F.......	2,04	2,03	–	m.......	1,05	–	–
F.......	1,92	1,92	–	ff.......	1,04	–	1,044
F.......	1,69	1,69	–	m	1,03	–	–
m	1,67	1,67	–	f........	1,02	–	–
mF.....	1,47	–	1,476	m.......	0,97	–	–
m.......	1,41	1,41	–	m.......	0,96	–	0,958
f........	1,34	–	–				

rition de deux phases solides distinctes : une couche de phosphure de cobalt noir Co_2P qui se forme à la surface d'un produit microcristallin de couleur violet clair qui est particulièrement abondant, dès les premières heures. Ce dernier composé est facilement attaqué par l'acide nitrique à 5 % en donnant une solution limpide et sa composition centésimale peut présenter quelques variations selon les conditions opératoires, à savoir : Co, 45,1 à 46,7 %; P, 11,1 à 14,7 %; F, 14,8 % et O_2, 25 à 30 % (évalué par différence). Il présente un diagramme de rayons X caractérisé par les raies suivantes (anticathode Cr) :

5,57 f; 4,26 f; 3,55 m; 3,31 F; 3,12 m; 2,98 F; 2,84 F; 2,76 m; 2,70 f; 2,62 mf; 2,56 f; 2,48 mf; 2,40 f; 2,33 f; 2,25 f; 2,20 f; 2,07 m; 1,98 f; 1,93 mf; 1,89 mf; 1,75 m; 1,73 m; 1,68 f; 1,60 m; 1,57 m.

Cependant, on y distingue des raies propres à Co_2P ([6]), ce qui semble normal puisque le phosphure qui constitue la phase finale de la réaction, se forme en réalité à partir de ce composé, ainsi que nous l'avons vérifié. Nous pouvons donc le considérer, comme pour NiO, comme un composé de coordination entre Co_3O_4 et PF_3. La formation de ce produit intermédiaire est accompagnée d'une augmentation de poids pouvant atteindre 47,5 % de la prise d'essai, ce qui ne permet pas de le définir précisément, d'autant plus que cette variation de masse se trouve partiellement compensée par celle qui est relative à la formation de Co_2P.

Nous avons cependant cherché à préciser sa composition en l'isolant du phosphure par lixiviation à l'aide de l'eau bouillante, mais cette opération a fait apparaître de nouveaux cristaux lamellaires violets, résultant

de l'hydrolyse du précédent, et de composition différente (Co, 29,5 à 30,3 %; P, 10,1 %; F, 12,2 %), dont le diagramme de rayons X est le suivant :

6,61 f; 4,77 F; 4,63 f; 4,14 m; 3,83 f; 3,31 m; 3,15 f; 2,94 f; 2,67 f; 2,59 m; 2,53 m; 2,40 f; 2,27 m; 1,93 f ;1,79 m; 1,76 f; 1,73 F; 1,57 F; 1,51 m.

De plus, signalons que la formation d'oxyfluorure de phosphore, identifié dans la phase gazeuse par spectrométrie de masse, est en accord avec la réduction, par PF_3, du composé de coordination préalablement formé.

Sesquioxyde de fer : Fe_2O_3. — Le trifluorure de phosphore réagit sur le sesquioxyde de fer à partir de 400°C, mais la réaction ne devient significative qu'à 500°C et se manifeste alors par un changement de coloration de la phase solide en raison de la variation progressive de la teneur en oxyde résiduel. Finalement, on obtient un produit pulvérulent, de couleur gris clair, stable après une durée de chauffage d'environ 14 h, dans lequel le fer est bivalent et dont l'analyse a donné les résultats suivants : Fe, 52,0 à 54,7 %; P, 11,9 à 13,9 %; F, 8,6 à 11,2 %. Son diagramme de rayons X (anticathode Cu), représenté ci-dessous, ne fait apparaître que des raies sans relations avec les diagrammes des composés ferreux phosphorés ou fluorés connus à ce jour :

3,57 m; 3,32 mF; 3,18 m; 3,03 m; 2,84 F; 2,70 m; 2,51 f; 2,35 m; 2,11 f; 1,97 m; 1,89 f; 1,76 F; 1,66 f; 1,58 f; 1,48 f; 1,41 m; 1,17 m.

Il s'agit donc d'un composé stable reproductible, non stœchiométrique, dont la formule est comprise entre 2 FeO.POF et 5 FeO.2 POF. Son étude fera l'objet de recherches ultérieures en vue de déterminer sa structure et ses propriétés physiques.

En conclusion, l'action du trifluorure de phosphore sur des oxydes de métaux de transition du groupe VIII montre que la réduction est accompagnée de la formation d'un phosphure à partir d'un composé intermédiaire dans le cas de NiO et Co_3O_4. Au contraire, le sesquioxyde de fer ne conduit pas au phosphure mais uniquement à un composé quaternaire stable à 500°C dans les conditions expérimentales.

(*) Séance du 24 mai 1972.

(1) M. Chaigneau et M. Santarromana, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 70.
(2) M. Chaigneau et M. Santarromana, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 825.
(3) M. Chaigneau et M. Santarromana, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1643.
(4) H. Nowotny et E. Henglein, *Z. Phys. Chem.*, B, 40, 1938, p. 281.
(5) H. E. Swanson et E. Tatge, J. C. Fel, Reports N. B. S. 1950.
(6) H. Nowotny, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 254, 1947, p. 31.
(7) Nous devons les diagrammes de rayons X à Mlle Lallemant, Équipe de Recherche associée (Laboratoire de Chimie minérale, U. E. R. des Sciences pharmaceutiques et biologiques de l'Université René Descartes).

Équipe de Recherche n° 42
et Service d'Analyse
des Gaz du C. N. R. S.,
4, avenue de l'Observatoire,
75-Paris, 6e.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude par diffusion de la lumière, des phénomènes précristallins de solutions salines sursaturées.* Note (*) de MM. **Démosthène-Renos Svoronos** et **Claude Magnier**, présentée par M. Gaston Charlot.

Variation, en fonction de la température, du facteur de dissymétrie optique Z de solutions aqueuses de nitrates alcalins. Mise en évidence d'un accroissement brutal de la dissymétrie optique, avant cristallisation.

Nous avons étudié par la méthode de dissymétrie [(1), (2), (3)] le comportement des solutions aqueuses saturées suivantes :

$LiNO_3$, 3 H_2O-$NaNO_3$-$RbNO_3$-$CsNO_3$-NH_4NO_3 saturées à 25°C;

$CsNO_3$-NH_4NO_3 saturées à 30°C;

$LiNO_3$, 3 H_2O saturée à 29°C.

Ces solutions, sauf celles de NH_4NO_3, sont saturées à la température désirée par pesée, suivant les données de solubilité (4).

Par suite de la difficulté de sécher parfaitement NH_4NO_3, les solutions de ce sel, saturées à 25 et 30°C ont été préparées dans un bac à saturation puis prélevées par filtration sous pression.

Toutes les solutions sont ensuite filtrées sur « Millipore » 0,45 μ et peuvent être considérées comme exemptes d'impuretés insolubles supérieures à cette taille. Comme pour les solutions étudiées précédemment [(1), (2), (3)], on retrouve pour toutes les courbes $Z = f(T)$ une rupture de pente vers la température de saturation.

1. Solutions saturées a 25°C. — Les courbes de $NaNO_3$ et $RbNO_3$ (*fig.* 1) ne présentent pas de variations du facteur de dissymétrie Z ($Z = I_{45°}/I_{135°}$) au-dessous de la température de saturation. Les solutions ont cristallisé respectivement à 19 et 14,5°C (—O— = dernier point avant cristallisation).

Par contre, les courbes de $LiNO_3$, 3 H_2O et $CsNO_3$ (*fig.* 1) présentent de grandes variations de Z au-dessous de la température de saturation. D'autre part, une augmentation considérable de l'intensité diffusée a été observée pour $LiNO_3$, 3 H_2O et NH_4NO_3. Nos conditions opératoires ne permettant pas la cristallisation de ces solutions, nous avons opéré à des températures de saturation supérieures.

La courbe de KNO_3 est reproduite pour mémoire.

2. Solutions saturées a 30°C. — La courbe de la solution de $CsNO_3$ saturée à 30°C (*fig.* 2) présente la même allure que celle saturée à 25°C (*fig.* 2) avec trois parties distinctes. Cette fois, la solution a cristallisé à 10°C avec auparavant une augmentation considérable de l'intensité diffusée. Le temps nécessaire à l'équilibre thermique de la solution

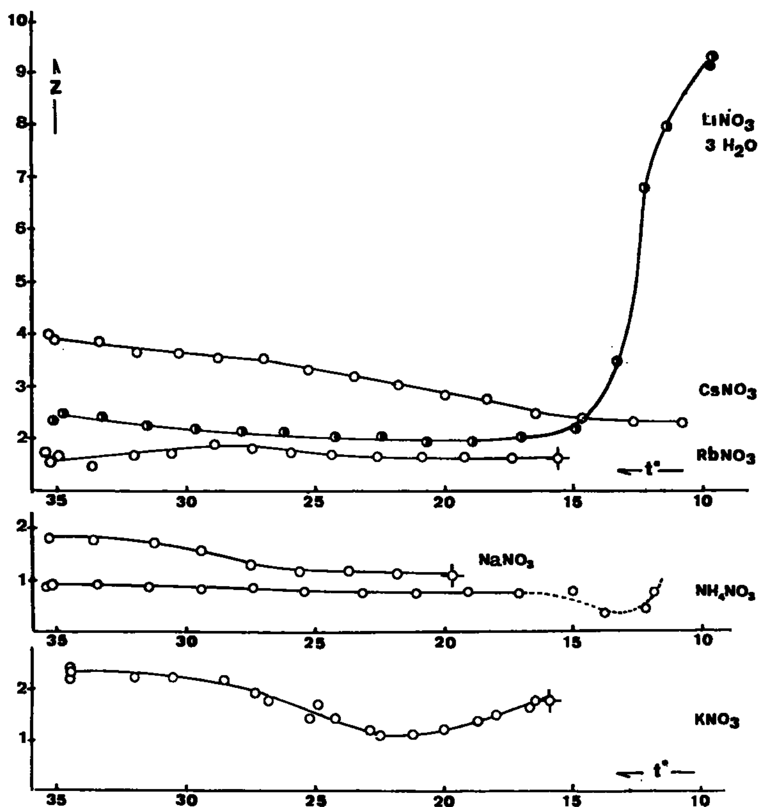


Fig. 1

n'a pas permis de mesurer la dissymétrie Z. A cette température, la vitesse de croissance des germes est très rapide et l'ensemble de la solution se prend en masse. Le nitrate de césium, considéré jusqu'alors comme présentant de faibles sursaturations ([6]), atteint ici une sursaturation relative de 120 % [$S = 100\,[(c_s - c_t)/c_t]$; c_s, concentration à la saturation; c_t, concentration à la température t], ce qui est considérable.

La courbe de la solution NH_4NO_3, saturée à 30°C (*fig.* 2), présente à partir de 8°C une augmentation très importante de la dissymétrie Z.

Il en est de même pour la solution de $LiNO_3$, 3 H_2O (*fig.* 2) qui a cristallisé à 5°C. Cette dernière a été saturée à 29°C et non à 30°C; le diagramme $LiNO_3$-H_2O indique, en effet, une fusion congruente de $LiNO_3$, 3 H_2O à 29,9°C. L'augmentation importante de la dissymétrie Z peut s'expliquer par l'apparition de germes précristallins dans un domaine de température où la vitesse de croissance est faible.

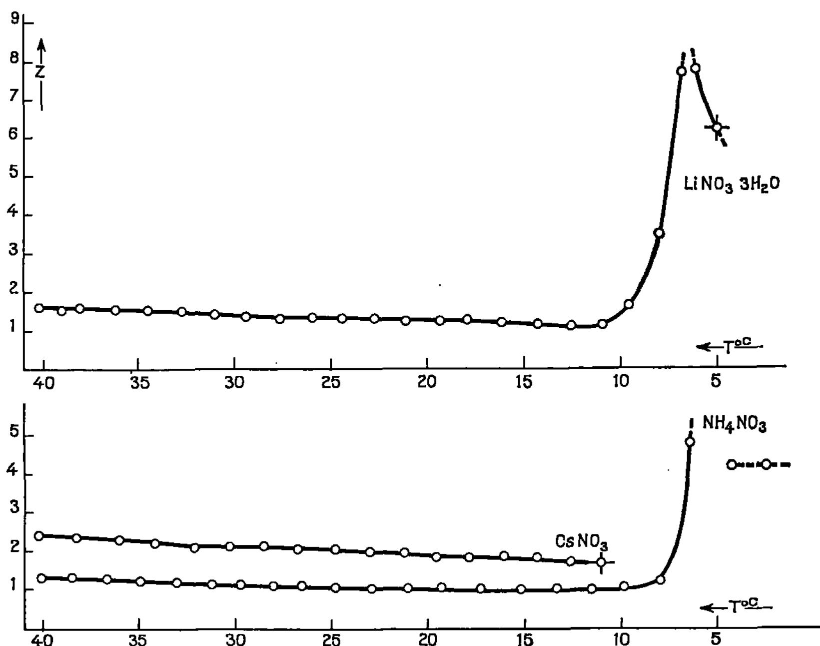


Fig. 2

Le recouvrement plus ou moins important des courbes de Tammann ([5]), vitesse de nucléation et vitesse de croissance, peut être une explication de la différence observée pour tous les sels étudiés. Nous avons retrouvé ce phénomène pour l'alun de potassium, $K_2Cr_2O_7$ et $KBrO_3$, solutions saturées à 30°C.

En résumé, notre méthode permet de déceler des phénomènes précédant la cristallisation dans les solutions où la vitesse de croissance cristalline est très faible, sinon nulle, par suite d'une viscosité importante gênant la diffusion.

On peut noter d'autre part que la purification particulièrement soignée de nos solutions permet d'obtenir des sursaturations relatives impor-

tantes (100 % pour NH_4NO_3 saturée à 30°C, 120 % pour $CsNO_3$ saturée à 30°C, 115 % pour $LiNO_3$, 3 H_2O saturée à 29°C).

(*) Séance du 8 mai 1972.

(1) D.-R. Svoronos, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 133.
(2) C. Magnier et D.-R. Svoronos, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1272.
(3) D.-R. Svoronos et C. Magnier, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 2160.
(4) F. Linke, *Solubilities of inorganic and metal organic compounds*, American Chemical Society, 1958.
(5) G. Tammann, *Kristallisieren und Schmelzen*, Leipzig, 1903.
(6) Ram Gopal, *J. I. C. S.*, 20, 1943, p. 183.

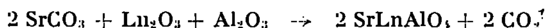
Laboratoire de Chimie minérale,
Université de Paris VI,
11, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris,* 5e.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une nouvelle famille d'aluminates doubles de strontium ou d'europium divalent et de terres rares.* Note (*) de MM. **Jean Fava, Youri Oudalov, Jean-Maurice Reau, Gilles Le Flem** et **Paul Hagenmuller**, présentée par M. Henri Moureu.

Les auteurs obtiennent une nouvelle famille d'aluminates doubles de strontium ou d'europium divalent et de terres rares de formule Sr (Eu) Ln AlO_4 (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) et de structure K_2NiF_4. L'étude des systèmes SrO-$NdAlO_3$ et EuO-$EuAlO_3$ permet de mettre en évidence quatre autres phases inédites : Sr_2NdAlO_5, $SrNd_2Al_2O_7$, Eu_3AlO_5 et $Eu_3Al_2O_7$, leurs données cristallographiques ont été précisées. Tous les composés de l'europium ont été préparés selon une méthode originale.

Dans un Mémoire récent nous avons décrit une série d'aluminates doubles de calcium et de terres rares de structure K_2NiF_4 et de formule $CaLnAlO_4$ (Ln = Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er) (1). Nous étendons ici ce travail aux phases résultant du remplacement du calcium par le strontium ou l'europium divalent. Nous décrivons également quelques composés inédits obtenus lors de l'étude des systèmes SrO-$NdAlO_3$ et EuO-$EuAlO_3$.

Les phases $SrLnAlO_4$ (Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) ont été préparées à partir de mélanges stœchiométriques de $SrCO_3$, Ln_2O_3 (ou Pr_6O_{11}) et Al_2O_3 broyés 1 h sous alcool. Les réactions s'effectuent à l'air à 1500°C en creuset de platine. Trois traitements thermiques de 1 h sont entrecoupés de broyages.



$$2\,SrCO_3 + Ln_2O_3 + Al_2O_3 \rightarrow 2\,SrLnAlO_4 + 2\,CO_2\nearrow$$



$$6\,SrCO_3 + Pr_6O_{11} + 3\,Al_2O_3 \rightarrow 6\,SrPrAlO_4 + O_2\nearrow + 6\,CO_2\nearrow$$

$SrCeAlO_4$ s'obtient selon le même processus par action de $CeAlO_3$ sur SrO.

$SrLaAlO_4$, préparé de manière analogue, avait été signalé antérieurement par S. N. Ruddlesden et P. Popper (2).

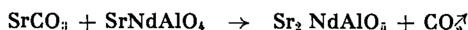
Toutes les phases $SrLnAlO_4$ cristallisent dans le système quadratique. Les spectres Debye-Scherrer caractérisent une structure de type K_2NiF_4 : les ions Al^{3+} occupent les sites octaédriques, les ions Sr^{2+} et Ln^{3+} se répartissent dans les sites de coordinence 9. Leur distribution, étudiée pour $SrNdAlO_4$ par une méthode identique à celle que nous avons décrite antérieurement (1), est statistique; le coefficient de reliabilité obtenu dans ces conditions est R = 7,3 %. Le groupe d'espace est donc I 4/mmm (D_{4h}^{17}).

L'étude du système SrO-$NdAlO_3$ nous a permis de mettre en évidence deux autres phases : Sr_2NdAlO_5 et $SrNd_2Al_2O_7$.

TABLEAU

	$a \pm 0{,}002$ (Å)	$c \pm 0{,}01$ (Å)		$a \pm 0{,}002$ (Å)	$c \pm 0{,}01$ (Å)	β_0
$SrLaAlO_4$ (2)	3,75	12,5	$EuLaAlO_4$	3,749	12,59	–
$SrCeAlO_4$	3,742	12,58	$EuCeAlO_4$	3,740	12,55	–
$SrPrAlO_4$	3,732	12,54	$EuPrAlO_4$	3,732	12,50	–
$SrNdAlO_4$	3,726	12,49	$EuNdAlO_4$	3,723	12,46	–
$SrSmAlO_4$	3,708	12,42	$EuSmAlO_4$	3,711	12,39	–
$SrEuAlO_4$	3,703	12,39	Eu_2AlO_4	$a = 3{,}712$, $b = 3{,}689$	12,40	90,70
$SrGdAlO_4$	3,695	12,36	$EuGdAlO_4$	3,701	12,36	–

Sr_2NdAlO_5 est obtenue après trois heures à 1500°C par action de $SrCO_3$ sur $SrNdAlO_4$:



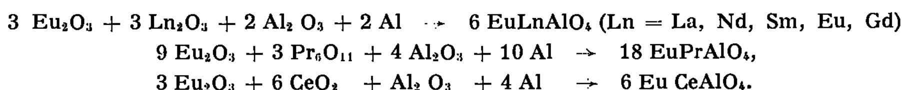
$$SrCO_3 + SrNdAlO_4 \rightarrow Sr_2NdAlO_5 + CO_2\nearrow$$

Sr_2NdAlO_5 cristallise dans le système quadratique avec les paramètres : $a = 6{,}793 \pm 0{,}003$ Å et $c = 11{,}00 \pm 0{,}01$ Å. Les règles d'existence observées sur les spectres sont : $(h\,k\,l) : h + k + l = 2\,n$, $(0\,k\,l) : l, (k) = 2\,n$. Elles caractérisent les groupes d'espace I 4 *cm* (C_{4v}^{10}) et I 4 *m c m* (D_{4h}^{18}) et impliquent une structure de type Cs_3CoCl_5 (3).

La phase $SrNd_2Al_2O_7$ est obtenue par action à 1600°C de $NdAlO_3$ sur $SrNdAlO_4$. Elle cristallise dans le système quadratique avec les paramètres : $a = 3{,}733 \pm 0{,}002$ Å et $c = 20{,}00 \pm 0{,}02$ Å. Elle est isotype de $Sr_3Ti_2O_7$ (4). Les groupes d'espace possibles sont : I 4/*m m m*, I $\bar{4}$2 *m*, I $\bar{4}$ *m* 2, I 4 *m m*, I 422, I 4/*m*, I $\bar{4}$ ou I 4.

Les composés de l'europium divalent ont été obtenus par une méthode nouvelle utilisant l'aluminium métallique. On évitait ainsi la préparation initiale de l'oxyde EuO toujours délicate.

Les phases $EuLnAlO_4$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) ont été préparées à partir de mélanges stœchiométriques d'oxydes de terres rares, d'alumine et d'aluminium métallique. Les réactions ont été effectuées en creuset de molybdène placé dans un four décrit antérieurement (5). La durée du traitement thermique effectué à 1350°C sous argon variait de 5 à 10 mn, ce qui évitait toute perte appréciable par volatilisation :



$$3\,Eu_2O_3 + 3\,Ln_2O_3 + 2\,Al_2O_3 + 2\,Al \rightarrow 6\,EuLnAlO_4\ (Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd)$$

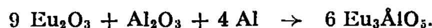
$$9\,Eu_2O_3 + 3\,Pr_6O_{11} + 4\,Al_2O_3 + 10\,Al \rightarrow 18\,EuPrAlO_4,$$

$$3\,Eu_2O_3 + 6\,CeO_2 + Al_2O_3 + 4\,Al \rightarrow 6\,EuCeAlO_4.$$

Toutes ces phases sont isotypes de K_2NiF_4, à l'exception de Eu_2AlO_4 qui comporte une légère distorsion monoclinique due vraisemblablement à un ordre europium + II et + III. Leurs paramètres sont comparés au tableau à ceux des composés du strontium.

Une étude du système EuO-$EuAlO_3$ nous a permis de mettre en évidence deux autres phases contenant simultanément l'europium aux degrés d'oxydation + II et + III : Eu_3AlO_5 et $Eu_3Al_2O_7$.

Eu_3AlO_5 résulte de l'action de l'aluminium métallique sur un mélange d'oxyde Eu_2O_3 et d'alumine. Un premier traitement thermique de 10 mn à 1250°C permet d'amorcer la réaction. Celle-ci s'achève par un recuit de 45 mn à 1150°C :



$$9\ Eu_2O_3 + Al_2O_3 + 4\ Al \rightarrow 6\ Eu_3AlO_5.$$

Eu_3AlO_5 cristallise dans le système orthorhombique avec les paramètres :

$$a = 6,68 \pm 0,02\ \text{Å}; \quad b = 6,75 \pm 0,02\ \text{Å}; \quad c = 10,91 \pm 0,01\ \text{Å}.$$

Sa structure correspond vraisemblablement à une déformation de type Cs_3CoCl_5.

La phase $Eu_3Al_2O_7$ a été obtenue à 1350°C sous argon par action de Eu_2AlO_4 sur $EuAlO_3$:



$$Eu_2AlO_4 + EuAlO_3 \rightarrow Eu_3Al_2O_7.$$

Isotype de $Sr_3Ti_2O_7$ elle cristallise dans le système quadratique avec les paramètres :

$$a = 3,710 \pm 0,002\ \text{Å}; \quad c = 19,91 \pm 0,02\ \text{Å}.$$

Nous étendons actuellement ce travail aux phases obtenues par remplacement de l'aluminium par un élément de transition de la première série.

(*) Séance du 15 mai 1972.

(1) Y. P. Oudalov, A. Daoudi, J. C. Joubert, G. Le Flem et P. Hagenmuller, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 10, 1970, p. 3408.
(2) S. N. Ruddlesden et P. Popper, *Acta Cryst.*, 10, 1957, p. 538.
(3) H. M. Powell et A. F. Wells, *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 359.
(4) S. N. Ruddlesden et P. Popper, *Acta Cryst.*, 11, 1958, p. 54.
(5) J. Fava, G. Le Flem, M. Devalette, L. Rabardel, J. P. Coutures, M. Foex et P. Hagenmuller, *Rev. int. H. Temp. et Réfr.*, 8, 1971, p. 306.

J. F., J.-M. R., G. Le F. et P. H. :
Service de Chimie minérale structurale de l'Université de Bordeaux I, associé au C. N. R. S., 351, cours de la Libération, 33-Talence, Gironde;

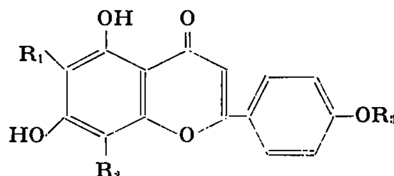
Y. O. :
Institut de Chimie des Silicates de l'Académie des Sciences de l'U. R. S. S., 2, quai Marakova, Léningrad, U. R. S. S.

CHIMIE ORGANIQUE. — *C-arabinosylation de l'apigénine*. Note (*)
de M. **Jean Chopin**, Mlles **Marie-Claire Biol** et **Marie-Louise Bouillant**,
présentée par M. Georges Champetier.

L'action du β-bromotriacétyl-2.3.4 L-arabinopyrannose sur l'apigénine a permis d'isoler la C-L-arabinosyl-6 apigénine dont les propriétés chromatographiques et les spectres ultraviolets et de masse s'avèrent pratiquement identiques à ceux de la C-D-xylosyl-6 apigénine.

En réalisant la C-xylosylation [(1), (2)] et la C-galactosylation (3) de quelques dihydroxy-5.7 flavones, par la méthode qui nous avait précédemment (4) permis de synthétiser les C-glucosylflavones naturelles correspondantes, nous avons pu montrer que si les C-glucosides et les C-xylosides d'une même flavone pouvaient être facilement distingués par leurs propriétés chromatographiques, il n'en était pas de même des C-glucosides et des C-galactosides. De plus, les spectres de masse de ces deux C-hexosides se sont révélés identiques.

Nous avons voulu comparer cette fois les propriétés de deux C-pentosides en essayant d'obtenir un C-L-arabinoside dont l'existence à l'état naturel paraît probable du fait de celle des O-arabinosides correspondants.



(I) $R_1 = R_2 = R_3 = H$.
(II) R_1 = α-L-arabinopyrannosyl, $R_2 = R_3 = H$.
(III) $R_1 = R_3 = H$, R_2 = α-L-arabinopyrannosyl.
(IV) R_1 = β-D-xylopyrannosyl, R_2 = β-D-glucopyrannosyl, $R_3 = CH_3$.

Nous avons donc étudié l'action du β-bromotriacétyl-2.3.4 L-arabinopyrannose sur l'apigénine (I) en solution méthanolique en présence de méthylate de lithium dans nos conditions opératoires habituelles de C-glycosylation (2). Le mélange réactionnel, additionné d'un égal volume d'HCl 4 N, est porté au reflux pendant 45 mn seulement pour hydrolyser la majeure partie des O-arabinosides en évitant une isomérisation trop poussée du C-arabinoside. Après séparation du précipité d'apigénine, le filtrat est dilué et extrait au butanol. La chromatographie bidimensionnelle de l'extrait butanolique sur papier dans AcOH 15 % et BAW (4 : 1 : 5) présente plusieurs taches dont deux possèdent des caractéristiques voisines de celles des C-xylosyl-6 et C-xylosyl-8 apigénines déjà étudiées. Ces deux taches sont découpées sur une série de chromatographies bidimensionnelles

préparatives sur papier « Whatman » n° 3, éluées et rechromatographiées en bandes, sur papier « Whatman » n° 1 pour la première et sur plaques de cellulose MN 300 pour la seconde, dans AcOH 15 %.

A partir de la bande de R_f 0,34 fournie par la première tache, on obtient (à partir de 1 g d'apigénine) 2 mg de cristaux jaunes (MeOH 50 %), F 188-189°, dont le spectre ultraviolet : λ_{max} 270 et 334 nm (MeOH), est déplacé par NaOAc : 277, 304 et 386 nm, par $AlCl_3$: 278, 303, 349 et 389 nm, et par NaOMe : 278, 330 et 397 nm. Les hydroxyles en 7,5 et 4′ sont donc libres [5]. Le spectre de masse présente le schéma de fragmentation caractéristique des C-glycosides : pic moléculaire absent, pics importants à M-H_2O et M-2 H_2O, pic principal à M-119 (A, ion benzylique); le pic A′ (M-118) très important montre que le sucre est fixé en 6 [6]. Ce spectre est d'ailleurs identique à celui de la C-D-xylosyl-6 apigénine que nous avons précédemment décrite [2], avec les pics caractéristiques à M-47, M-65 et M-91.

Cependant le spectre infrarouge (KBr) est nettement différent de celui de la C-xylosyl-6-apigénine.

En chromatographie sur papier, le composé est révélé en rouge par la benzidine diazotée comme tous les C-glycosides-6 étudiés jusqu'à présent. Les R_f dans l'acide acétique dilué et les mélanges butanol-acide acétique-eau sont trop voisins de ceux de la C-xylosyl-6 apigénine pour permettre une distinction nette. Il en est de même sur couche mince de gel de silice G dans le solvant acétate d'éthyle-pyridine-eau-méthanol (80 : 12 : 10 : 5) (APEM).

Par analogie avec les résultats déjà obtenus dans la C-glycosylation des dihydroxy-5.7 flavones par les acétohalogénopyrannoses, nous pouvons donc considérer ce produit comme la C-α-L-*arabinopyrannosyl*-6 *apigénine* (II).

A partir de la bande de R_f 0,18 fournie par la deuxième tache, on n'obtient que quelques cristaux (MeOH 50 %), F 215-216°, dont le spectre ultraviolet : λ_{max} 266 et 330 nm (MeOH), est déplacé par NaOAc : 277, 301 et 380 nm, par $AlCl_3$: 275, 303, 353 et 384 nm, et par NaOMe : 278, 326 et 394 nm. Les hydroxyles en 7,5 et 4′ sont donc libres et le produit ne peut être qu'une C-*arabinosyl*-8 *apigénine* (III). En effet, il présente en chromatographie sur papier dans l'acide acétique dilué et dans BAW des R_f plus faibles que ceux du C-arabinoside-6, et il est révélé en brun par la benzidine diazotée, comme tous les C-glycosides-8 connus.

De plus, il présente les mêmes R_f que le produit principal de l'isomérisation acide du C-arabinoside-6 réalisée par chauffage au reflux pendant 2 h dans MeOH-HCl 4 N (1 : 1). Il est à noter à ce propos que ce traitement acide entraîne l'apparition d'apigénine en faible quantité à partir du C-xyloside-6 et du C-arabinoside-6, ce qui n'est pas le cas avec le C-glucoside-6 et le C-galactoside-6.

La liaison flavone-sucre est donc moins stable en milieu acide pour les C-pentosides que pour les C-hexosides, ce qui est en parfait accord avec notre observation antérieure ([7]) d'une élimination du xylose lors du traitement acide de la C-xylosyl-6 C-glucosyl-8 acacétine (IV).

De cette comparaison des C-β-D-xylopyrannosyl-6 et C-α-L-arabinopyrannosyl-6 apigénines, nous pouvons tirer la même conclusion que de la comparaison des C-β-D-glucopyrannosyl-6 et C-β-D-galactopyrannosyl-6 apigénines, c'est-à-dire que les R_f en chromatographie sur papier dans les solvants usuels, les spectres ultraviolets et de masse ne permettent pas de les distinguer sans ambiguïté. Cette distinction est possible à l'aide des spectres infrarouges.

(*) Séance du 15 mai 1972.

([1]) J. Chopin, M.-L. Bouillant et A. Durix, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 69.
([2]) J. Chopin et M.-L. Bouillant, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 331.
([3]) J. Chopin, M.-L. Bouillant et M.-C. Biol, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1262.
([4]) J. Chopin, A. Durix et M.-L. Bouillant, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 3657.
([5]) T. J. Mabry, K. R. Markham et M. B. Thomas, *The Systematic Identification of Flavonoids*, Springer Verlag, 1970, p. 41.
([6]) A. Prox, *Tetrahedron*, 24, 1968, p. 3697.
([7]) J. Chopin et M.-L. Bouillant, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 222.

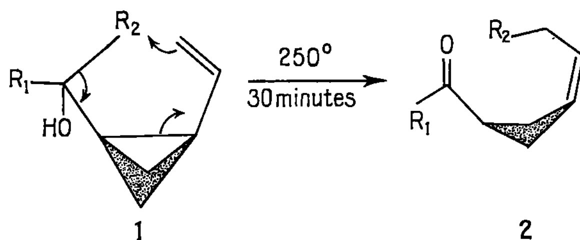
Laboratoire de Chimie biologique,
Université de Lyon I,
43, boulevard du Onze-Novembre-1918,
69-Villeurbanne,
Rhône.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Transpositions sigmatropiques* [1.5] *d'alcools secondaires vinylcyclopropaniques* cis. Note (*) de MM. **François Collonges** et **Gérard Descotes**, présentée par M. Henri Normant.

Les alcools secondaires vinylcyclopropaniques *cis* **1** s'isomérisent quantitativement en cétones insaturées **2** *cis* selon une transposition sigmatropique [1.5].

Les transpositions sigmatropiques [1.5] observées pour les systèmes vinylcyclopropaniques *cis* substitués [(1), (2)] ainsi que pour les alkylcyclopropylcétones *cis* (3) ont été également signalées [(4), (5)] pour les alcools primaires de type **1** ($R_1 = R_2 = H$) lors de chauffage vers 300°.

La réduction de cétones vinylcyclopropaniques *cis*, préparées à partir d'ε-cétols insaturés *cis* (6) est aisément obtenue avec l'hydrure de lithium et d'aluminium. Cette réduction semble stéréosélective au niveau du groupe carbonyle, comme l'ont déjà observé Chodkiewicz et coll. (7) lors de traitements analogues sur des alkylcyclopropylcétones mais la configuration des alcools **1** n'a pas été étudiée. Ces alcools *cis* **1** ($R_1 \neq H$) sont quantitativement transformés en 30 mn par chauffage à 250°C en ènones de type **2** *cis*.



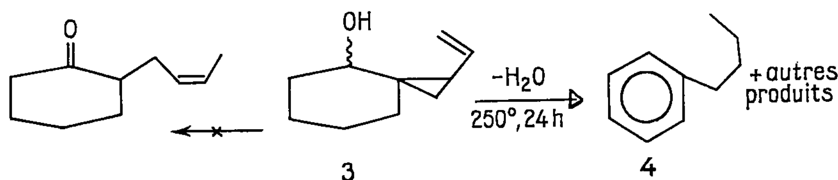
(*a*) $R_1 = CH_3$, $R_2 = H$; (*b*) $R_1 = C_6H_5$, $R_2 = H$; (*c*) $R_1 = C_6H_5$, $R_2 = D$.

La configuration *cis* de l'ènone **2** est essentiellement démontrée par RMN. Le couplage allylique est très faible (doublet pour le groupe méthyle vers $1{,}6.10^{-6}$) conformément aux observations de L. Crombie (8) pour l'ènone **2** *a*.

De plus, le spectre de **2** *b* tracé en présence de tris-(dipivalométhanato) europium montre un déplacement des protons éthyléniques et un élargissement du massif correspondant, le couplage observé étant de 9,4 Hz, ce qui indique une configuration *cis* de la double liaison.

Cette configuration *cis* est justifiée par le transfert [1.5] de l'hydrogène ($R_2 = H$) porté par le carbone carbinolique. En effet, la réduction du benzoyl-1 vinyl-2 cyclopropane *cis* par le deutérure de lithium et d'aluminium conduit à l'alcool deutérié correspondant **1** *c*. Le chauffage de cet alcool donne quantitativement la cétone **2** *c* dont le spectre de RMN ne se différencie de celui de **2** *b* que pour le massif centré à $1,6.10^{-6}$ (multiplet correspondant à 2 H).

La transposition sigmatropique [1.5] démontrée ne peut être appliquée aux alcools spiranniques de type **3** obtenus par réduction des cétones correspondantes ([6]). A 250° pendant 30 mn, l'alcool **3** demeure inchangé. Un chauffage prolongé durant 24 h ne provoque qu'une lente déshydratation avec formation préférentielle (60 %) d'un produit d'aromatisation correspondant au *n*-butylbenzène **4**.



La conformation bloquée de l'alcool **3** interdit probablement l'isomérisation en ènone correspondante.

Enfin l'alcool tertiaire **1** ($R_1 = R_2 = CH_3$) obtenu par l'action de l'iodure de méthylmagnésium sur la cétone vinylcyclopropanique, est thermiquement stable, puisque son chauffage vers 250-300° ne provoque aucune isomérisation.

En résumé, la transposition sigmatropique [1.5] réalisée au niveau des alcools cyclopropaniques **1** permet d'obtenir sélectivement et quantitativement les ènones *cis* **2** par un rapide chauffage à 250°.

De ce fait, les ε-cétols γ-éthyléniques *cis* peuvent servir par cyclodéshydratation ([6]), réduction et transposition à la synthèse de cétones γ-éthyléniques de configuration *cis*.

Cette isomérisation précédemment indiquée pour un alcool aliphatique primaire [([4]), ([5])] est facilitée pour les alcools secondaires. Le même traitement thermique appliqué à un alcool tertiaire ne provoque pas de réaction d'isomérisation.

(*) Séance du 3 mai 1972.

([1]) R. J. Ellis et H. M. Frey, *Proc. Chem. Soc.*, London, 1964, p. 221.

([2]) W. R. Roth et J. König, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 688, 1965, p. 28.
([3]) R. M. Roberts et R. G. Landolt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 2281.
([4]) G. Ohloff, *Tetrahedron Lett.*, 1965, p. 3795.
([5]) E. J. Corey, Hisashi Yamamoto, D. K. Herron et Kazuo Achiwa, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 6635.
([6]) Y. Bahurel, F. Collonges, A. Menet, F. Pautet, A. Poncet et G. Descotes, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2209.
([7]) F. Rocquet, A. Sevin et W. Chodkiewicz, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 1049; *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 848,
([8]) L. Crombie, P. Hemesley et G. Pattenden, *J. Chem. Soc.*, 1969, p. 1016.

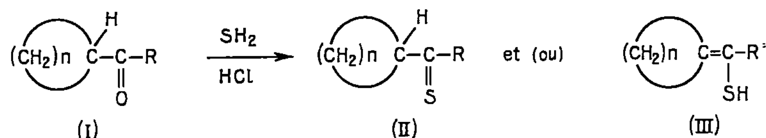
Département de Chimie organique,
Laboratoire
de Chimie organique II,
E.S.C.I.L.,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne, Rhône.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction de l'hydrogène sulfuré avec quelques cétones α-cyclaniques.* Note (*) de MM. **Daniel Paquer** et **Jean Vialle**, présentée par M. Henri Normant.

L'hydrogène sulfuré réagit avec une cétone α-cyclanique à basse température et en présence de gaz chlorhydrique pour donner la thiocétone correspondante et (ou) l'ènethiol isomère.

Une seule thiocétone α-cyclanique est décrite dans la littérature. Il s'agit de la cyclohexylméthylthiocétone préparée en 1963 par R. Mayer et coll. [1]. Nous avons préparé plusieurs composés de ce type à partir de cétones α-cyclaniques en utilisant un procédé décrit par ailleurs [2] et brièvement rappelé ci-dessous.

On fait passer, pendant 1 h environ, un lent courant de gaz chlorhydrique dans une solution alcoolique d'hydrogène sulfuré et de cétone (I) maintenue à — 70°C. La thiocétone (II) et (ou) l'ènethiol (III), isolés par extraction à l'éther de pétrole, sont purifiés et éventuellement séparés par chromatographie en phase vapeur. Le rendement de la réaction est de 20 à 30 %.



	R	T
a : *n* = 2	Méthyle	110 [3]
b : *n* = 2	Cyclopropyle	110
c : *n* = 2	Phényle	160
d : *n* = 3	Méthyle	130
e : *n* = 4	Méthyle	130
f : *n* = 5	Méthyle	140

L'examen des spectres de RMN établit sans ambiguïté la structure des produits obtenus (tableau I) :

— les composés *a*, *b* et *d* sont isolés exclusivement sous la forme thiocétonique (II);

— le composé *c* est obtenu sous forme ènethiolique (III) bien qu'une coloration lilas intense due probablement à la thiocétone, existe tout au long de la sulfuration. Elle disparaît très rapidement lors de l'extraction;

— à partir de la cétone (I *e*) on obtient un mélange de (II *e*) et (III *e*) qu'il n'a pas été possible de séparer par CPV;

— les deux isomères (II *f*) et (III *f*) sont séparés par CPV.

Le tableau II permet de comparer les déplacements chimiques des protons du méthyle en α du groupe fonctionnel pour les thiocétones (II)

TABLEAU I

Spectres de RMN

(solutions à 20 % environ dans CCl_4, δ exprimés en 10^{-6}).

Composés	Protons de CH_3 singulet	Proton H (*) multiplet centré à	Proton de SH	Protons des CH_2 multiplet de	Protons aromatiques
(II *a*)	2,73	2,60	–	1,07 à 1,33	–
(II *b*)	–	2,75	–	1,05 à 1,41	–
(III *c*)	–	–	Triplet 5,87	2,70 à 3,45	Multiplet de 7 à 7,5
(II *d*)	2,61	3,45	–	1,71 à 2,60	–
(II *e*) (**)	2,71	3,30	–	1,45 à 2,53	–
(III *e*) (**)	1,93	–	2,31		–
(II *f*)	2,66	3,00	–	1,00 à 2,30	–
(III *f*)	1,98	–	2,15	1,00 à 2,40	–

(*) Hydrogène du cycle en α du C=S.

(**) Signaux déterminés sur un mélange de (II *e*) et (III *e*).

et les cétones correspondantes. On constate un accroissement moyen de $0{,}6 . 10^{-6}$ lorsqu'on passe de la cétone à la thiocétone. Nous avions déjà noté un effet analogue pour les alcoylméthylthiocétones : $\Delta\delta \simeq 0{,}55 . 10^{-6}$ [2].

TABLEAU II

Composés	δ (CH_3) (10^{-6}) pour X = O	δ (CH_3) (10^{-6}) pour X = S	Δδ (10^{-6})
X ‖ C–CH_3 (cyclopropane)	2,15	2,73	0,58
X ‖ C–CH_3 (cyclobutane)	2,00	2,61	0,61
X ‖ C–CH_3 (cyclopentane)	2,07	2,71	0,64

Le spectre de RMN de l'ènethiol (III *e*) mérite une attention particulière. Il semble que dans cette molécule l'hydrogène du SH soit couplé avec seulement deux protons du cyclopropane (A et A′ ou B et B′).

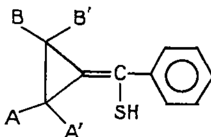


TABLEAU III. — *Absorptions*

Caractéristiques : λ_{max}^{nm} (log ε)

Thiocétones	Bande	Solvant: Cyclohexane		Solvant: Éthanol * acétonitrile **	
C—CH_3 ‖ S (4)	I	508	(1,00)	* 492	(0,96)
	II	236	(3,90)	236	(3,87)
	III.......	215	(3,77)	214	(3,75)
C—CH_3 ‖ S	I	485	(1,08)	** 475	(1,11)
	II	260	(3,89)	265	(3,90)
	III.......	209	(3,62)	209	(3,55)
C ‖ S	I	475	(1,15)	**455	(1,17)
	II	276	(3,81)	280	(3,71)
	III.......	226	(3,92)	226	(3,91)

Le signal correspondant, qui disparaît par deutériation est en effet un triplet ($J \simeq 2,7$ Hz).

L'enregistrement des spectres ultraviolet et visible des thiocétones (II *a*) et (II *b*) permet, par analogie avec les travaux de J. Fabian et R. Mayer [4] sur la cyclohexylméthylthiocétone, d'attribuer les bandes I, II et III, aux transitions $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \sigma^*$ respectivement (tableau III).

En comparant entre eux les spectres pris dans le cyclohexane on constate que l'introduction d'un radical cyclopropyle se traduit par un effet hypsochrome sur la bande I (transition $n \rightarrow \pi^*$) et un effet bathochrome sur la bande II (transition $\pi \rightarrow \pi^*$). Un phénomène analogue a été signalé pour les dérivés carbonylés [(5), (6)].

(*) Séance du 3 mai 1972.

(1) R. MAYER, G. HILLER, M. NITZSCHKE et J. JENTZSCH, *Angew. Chem.*, 21, 1963, p. 1011.

(2) D. PAQUER et J. VIALLE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3595.

(3) T : température de la colonne de silicone « SE 30 » de 6 m utilisée pour la chromatographie.

(4) J. FABIAN et R. MAYER, *Spectrochim. Acta*, 20, 1964, p. 299.

(5) J. L. PIERRE et P. ARNAUD, *Comptes rendus*, 263, série B, 1966, p. 557.

(6) J. P. PETE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 357.

Département de Chimie,
Université de Caen,
esplanade de la Paix,
14-Caen, Calvados.

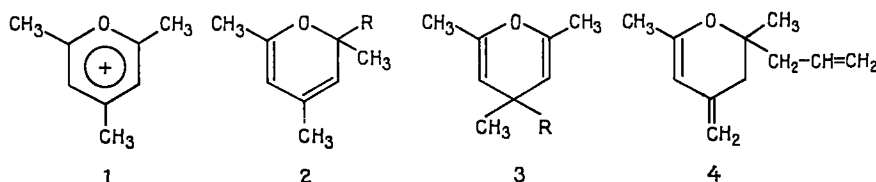
CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des organométalliques sur le perchlorate de triméthyl-2.4.6 pyrylium.* Note (*) de MM. **Jean Royer**, **Abbas Safieddine** et **Jacques Dreux**, présentée par M. Henri Normant.

On étudie la réactivité des organomagnésiens mixtes, des organolithiens et des organosodiques vis-à-vis du perchlorate de triméthyl-2.4.6 pyrylium en comparant les proportions de 2 H et de 4 H-pyrannes obtenus.

Dans de précédentes publications nous avons étudié l'action des composés organomagnésiens mixtes sur les sels de pyrylium [(1), (2), (3)]. L'orientation des attaques nucléophiles a été interprétée à l'aide du concept HSAB et par l'application d'un modèle délocalisé concernant l'état de transition (3). Dans le présent travail, nous avons engagé les composés organolithiens et les organosodiques avec le perchlorate de triméthyl-2.4.6 pyrylium **1**.

Si la structure des organomagnésiens et des organolithiens est assez bien établies [(4), (5)], par contre les mécanismes impliquant ces entités ne sont pas encore élucidés. Les représentations usuelles R^-Mg^+X et R^-Li^+ ne correspondent pas toujours à la réalité; de ce fait, l'interprétation de l'action des magnésiens et des lithiens sur les sels de pyrylium par la théorie HSAB est rendue délicate. C'est pourquoi nous avons également utilisé des réactifs, dont le caractère ionique est plus marqué, comme les composés organolithiens complexés par la tétraméthyléthylène diamine (TMEDA) et les composés organosodiques (6).

Les résultats sont rassemblés dans les tableaux I, II et III, nous avons également rappelé les résultats obtenus avec les iodures d'alkylmagnésium (tableau IV). Les organolithiens et les organosodiques conduisent comme les réactifs de Grignard à des 2 H et à des 4 H-pyrannes.



2 et **3**; *a* : R = CH_3; *b* : R = C_4H_9; *c* : R = $(CH_3)_2CH$; *d* : R = $(CH_3)_3C$;
e : R = $CH_2{=}CH{-}CH_2$.

L'étude de la réaction des organosodiques sur le perchlorate **1** est limitée aux dérivés méthyle et butyle, les autres dérivés étant difficiles à obtenir (7).

TABLEAU I

Action des organolithiens sur le perchlorate de triméthyl-2.4.6 pyrylium

R Li	R a	b	c	d	e
2 H-pyranne **2** (%).........	88	46	0	42	20 (*)
4 H-pyranne **3** (%).........	12	54	100	58	80

(*) Le 2 H-pyranne **2** *e* instable s'isomérise rapidement en dérivé exo **4**.

TABLEAU II

Action des organolithiens complexés par la TMEDA
sur le perchlorate de triméthyl-2.4.6 pyrylium (*)

RLi (TMEDA)	R a	b	c	d
2 H-pyranne **2** (%)...............	100	75	0	60
4 H-pyranne **3** (%)...............	0	25	100	40

(*) L'allyllithium étant considéré comme un réactif ionique ([6]) n'a pas été complexé par la TMEDA.

TABLEAU III

Action des organosodiques sur le perchlorate de triméthyl-2.4.6 pyrylium

RNa	R a	b
2 H-pyranne **2** (%)........................	100	73
4 H-pyranne **3** (%)........................	0	27

TABLEAU IV

Action des iodures d'alkylmagnésium sur le perchlorate de triméthyl-2.4.6 pyrylium

RMgX	R a	b	c	d	e
2 H-pyranne **2** (%)...........	100	46	0	52	35
4 H-pyranne **3** (%)...........	0	54	100	48	65

Si on compare l'action des organomagnésiens mixtes et des organolithiens non complexés sur le perchlorate **1** on constate que la proportion de 4 H-pyranne formé par attaque en position γ, centre mou du cation pyrylium ([3]), est légèrement plus importante dans le cas des lithiens. Ces réactifs seraient

donc plus mous que les réactifs de Grignard par rapport au sel de pyrylium **1** en suspension dans l'éther. Cette plus grande mollesse peut être attribuée au fait que les organolithiens ont dans l'éther une structure d'agrégats (tétramères ou hexamères) à faible densité électronique ([5]).

La chélation des organolithiens avec la tétraméthylène diamine polarise fortement la liaison carbone lithium. Dans ces conditions, on peut considérer les organolithiens comme des entités à caractère ionique marqué, analogues aux composés organosodiques. On peut donc s'attendre à une action voisine dans les deux cas, ce qui est confirmé pour $R = CH_3$ et $R = n\text{-}C_4H_9$.

Du fait de leur charge plus localisée les alkyllithiens saturés complexés et les organosodiques sont plus durs que les alkyllithiens non traités par la TMEDA et que les organomagnésiens mixtes. Ceci explique que la proportion d'attaque en α, centre dur du cation pyrylium, devient plus importante pour RLi (TMEDA) et pour RNa.

On remarque que pour tous les composés organométalliques étudiés, l'ordre de la nucléophilie des groupes alkyle reste le même, quel que soit le métal engagé, la séquence de nucléophilie étant



$$CH_3 > C_4H_9 \simeq (CH_3)_3C > (CH_3)_2CH.$$

Comme nous l'avons déjà constaté ([3]), il est difficile d'expliquer la position du groupe tertiobutyle dans cette échelle. Il en est de même pour l'anion allyle qui devrait se comporter comme un anion plus mou que l'anion isopropyle en raison d'une délocalisation de la charge par résonance. En fait, les résultats (tableaux I et IV) indiquent toujours une attaque en 4 totale pour l'anion isopropyle et partielle (65-80 %) pour l'anion allyle.

L'étude théorique de la réactivité des groupes *t*-butyle et allyle sera exposée dans une prochaine Note.

4 H-*Pyranne* **3** *a* :

Infrarouge : ν (C=C), 1708 cm^{-1}; ν (C—O—C), 1158 cm^{-1}; γ (C—H), 800 cm^{-1}.

RMN (CCl_4) : $4{,}25.10^{-6}$ (2 H), *m*; $1{,}70.10^{-6}$ (2 CH_3), *m*; $0{,}97.10^{-6}$ (2 CH_3), *s*.

4 H-*pyranne* **3** *e* :

Infrarouge : ν (C=C), 1718 cm^{-1}; ν (C—O—C), 1160 cm^{-1}; γ (C—H), 800 cm^{-1}.

RMN (CCl_4) : $6{,}00\text{-}4{,}66.10^{-6}$ (3 H), *m*; $4{,}21.10^{-6}$ (2 H), *m*; $1{,}95.10^{-6}$ (CH_2), *d* (J = 7 Hz); $1{,}72.10^{-6}$ (2 CH_3), *m*; $0{,}97.10^{-6}$ (CH_3), *s*.

Dihydropyranne 4 :

Infrarouge : ν (C=C), 1645 cm^{-1}; ν (C—O—C), 1160 cm^{-1}.

RMN (CCl_4) : 6,25-4,77.10^{-6} (4 H), *m*; 4,69 et 4,38.10^{-6} (CH_2), *m*; 2,40-2,14.10^{-6} (CH_2), *m*; 1,77.10^{-6} (CH_3), *m*; 1,17.10^{-6} (CH_3), *s*.

m : multiplet; *d* : doublet; *s* : singulet.

Les caractéristiques spectrales des autres composés ont déjà été publiées [(1), (2)].

(*) Séance du 3 mai 1972.

(1) A. Safieddine, J. Royer et J. Dreux, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 703.
(2) J. Royer et J. Dreux, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 707.
(3) O. Chalvet, C. Decoret, J. Dreux, A. Safieddine et J. Royer, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 716.
(4) B. J. Wakefield, *Organomet. Chem. Rev.*, 1, 1966, p. 131.
(5) G. E. Coates, M. L. H. Green et K. Wade, *Organometallic Compounds*, 1, 3e éd., 1969, Methuen et Cie, Londres.
(6) P. West, J. I. Purmort et S. V. Mc Kinley, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 797.
(7) P. D. Bartlett et A. Schneider, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 141.

Université Claude Bernard,
Département de Chimie organique,
Laboratoire
de Synthèse organique,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne, Rhône.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Existence de zones d'anisotropie dans les molécules complexées par le* $(DPM)_3Eu$. *Applications à l'étude conformationnelle d'alcoxy-2 tétrahydropyranne ou chromanne.* Note (*) de M. **Daniel Couturier**, Mlle **Marie-Claude Fargeau** et M. **Pierre Maitte**, présentée par M. Henri Normant.

On détermine la conformation d'alcoxy-2 tétrahydropyrannes et chromannes par étude en RMN de leurs complexes avec le tri (dipivalo méthanate) d'europium.

La complexation progressive par addition de complexes de lanthanides à des solutés se comportant comme des bases de Lewis, est une technique que l'on utilise de plus en plus pour élucider en RMN les structures organiques, depuis la découverte capitale de Hinckley [1]. Les déplacements des signaux des protons de la molécule étudiée sont d'autant plus importants qu'ils sont proches de l'atome d'europium. Cette propriété permet d'attribuer avec certitude les signaux d'un spectre de RMN dont les massifs sont simplifiés et séparés.

F. Lafuma et C. Quivoron [2] ont ainsi complexé quelques alcoxy-2 tétrahydropyrannes. Ils trouvent que les protons se déplacent dans l'ordre suivant :

$$H_{\text{anomère}} \approx H_{\alpha\,\text{éq}} > H_{\alpha\,\text{ax}} > H_{\beta} > \underline{OCH_3} — > H_{\gamma},$$

et précisent que le site de complexation des alcoxy-2 tétrahydropyrannes est vraisemblablement l'oxygène intracyclique.

Pour préciser la structure de composés plus complexes, il nous fallait chercher pourquoi les déplacements du proton anomère et de $H_{\alpha\,\text{éq}}$ étaient identiques et supérieurs à celui de $H_{\alpha\,\text{ax}}$.

Nous avons étudié les exemples suivants :

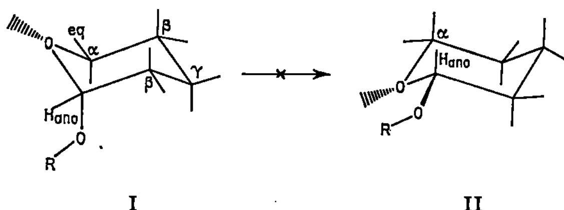
1. Méthoxy-2 tétrahydropyranne. — La complexation au niveau de l'atome d'oxygène intracyclique induit un effet attracteur qui déplace les protons $H_{\alpha\,\text{éq}}$, $H_{\alpha\,\text{ax}}$ et H_{ano} de la même quantité. Les résultats expérimentaux montrant qu'un effet secondaire s'ajoute au premier pour les protons $H_{\alpha\,\text{éq}}$ et H_{ano}. G. H. Wahl et M. R. Peterson [3] ont proposé des hypothèses voisines pour d'autres molécules. On peut penser, à l'examen des modèles de Dreiding, que les protons $H_{\alpha\,\text{éq}}$ et H_{ano} sont dans la même zone d'anisotropie des liaisons multiples de la partie complexante. Pour des raisons de symétrie, il est logique que ces effets secondaires soient de même intensité, d'où un même Δ Eu pour H_{ano} et $H_{\text{éq}}$. Par contre, Δ Eu pour $H_{\alpha\,\text{ax}}$ est différent, ce proton étant moins touché par cet effet. Δ Eu représente les différences observées entre les déplacements chimiques

mesurés en présence de $(DPM)_3$ Eu et dans le tétrachlorure de carbone pur, extrapolées pour des rapports molaires $(DPM)_3$ Eu/solutés égaux à 1.

La littérature donne des exemples de molécules où l'on peut, sans ambiguïté, observer que les protons les plus proches dans l'espace de l'atome complexé sont les plus déplacés vers les champs faibles.

Ainsi, dans le méthoxy-7 bicyclo-[4.3.1] décatriène, le proton sur le carbone 10 proche de la partie complexante est le plus déplacé [4].

Ces considérations permettent d'exclure une inversion de chaise provoquée par complexation.



I II

En effet, dans la forme II, on aurait pour les Δ Eu : $H_{\alpha\,\acute{e}q} > H_{\alpha\,ax} \approx H_{ano}$, ce qui est contraire à l'expérience.

Le raisonnement précédent n'est valable que si le proton anomère est équatorial; ceci apporte donc une confirmation d'études conformationnelles précédentes, en particulier par RMN [5].

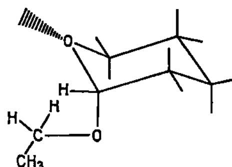
Dans le cas du méthoxy-2 THP, l'étude de l'effet anomère généralisé [6] ou « rabitt ear effect » [7] montre que le CH_3 d'un méthoxyle axial se place de préférence en position anti par rapport à la liaison $C_2—C_3$. S'il en est toujours ainsi après complexation, ce CH_3 doit subir l'influence de la même zone d'anisotropie que le proton anomère.

Or, on observe toujours un singulet pour le groupe méthyle, ce qui peut résulter du fait que les liaisons $—O—CH_3$ et C_2C_3 ne sont plus en anti l'une par rapport à l'autre, ou de ce qu'il y a libre rotation autour de la liaison $O—CH_3$.

Ici on ne peut donc conclure; l'étude de l'éthoxy-2 THP permet de retenir la seconde hypothèse comme la plus vraisemblable.

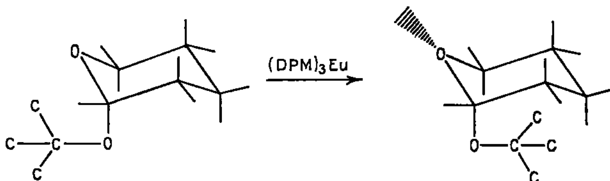
2. Éthoxy-2 tétrahydropyranne. — Dans l'éthoxy-2 THP complexé, l'éthyle en position anomère n'autorise plus la libre rotation autour de la liaison $O—CH_2—$; le CH_3 occupe la position stérique la plus favorable et les protons méthyléniques sont soumis à l'influence de la zone d'anisotropie. On observe bien par addition progressive de $(DPM)_3$Eu une séparation des deux protons AB d'un spectre ABX_3 pour obtenir deux massifs A et M séparés d'un spectre AMX_3. Il est à noter que les deux protons

méthyléniques ne subissent pas la même influence puisque leur Δ Eu est différent. Il faut admettre qu'un proton est plus voisin de l'atome métallique.



La première hypothèse est bien à rejeter car si les liaisons $-O-CH_2$ et C_2-C_3 n'étaient plus en position anti, les deux protons H_A et H_B seraient éloignés de la partie complexante et leurs Δ Eu devraient être identiques.

3. *t*-BUTYLOXY-2 TÉTRAHYDROPYRANNE. — La complexation de cet acétal permet d'avoir une confirmation de ce que les contraintes stériques imposées au groupe alcoxyle, ici volumineux, ne lui permettent plus de prendre la position anti par rapport à C_2-C_3.



Le singulet *t*-Bu se déplace sans se démultiplier, ce qui prouve que les neuf protons restent magnétiquement équivalents. Comme la libre rotation autour de la liaison $O-C\,(CH_3)_3$ est impossible, si cette liaison est en position anti, il faut que le groupe *t*-butoxy ait été déplacé autour de la liaison C_2-O. L'encombrement stérique limite donc la validité du « rabbit ear effect ».

Les doublets *p* de l'oxygène extracyclique étant situés dans une région où il n'y a pas d'encombrement stérique, on pourrait prévoir, entre les deux oxygènes, une complexation compétitive. Jusqu'à un rapport molaire de 0,4 $(DPM)_3Eu$/soluté, nous avons vérifié qu'il n'en est rien, puisqu'alors on aurait un déplacement plus important du proton anomère par rapport au $H_{\alpha\ \text{éq}}$.

4. ÉTHOXY-2 CHROMANNE. — Les Δ Eu induits sont ici très inférieurs (8,6 fois) à ceux des alcoxy-2 tétrahydropyrannes, par suite de la présence du cycle benzénique.

Lorsque la quantité de $(DPM)_3Eu$ est suffisante, les droites

$$\Delta = f\left(\frac{(DPM)_3\,Eu}{\text{soluté}}\right)$$

présentent un changement de pente pour une même abscisse. Si l'on change la concentration initiale du soluté dans CCl_4, on a ce phénomène pour une autre valeur. On constate que la valeur où apparaît le changement de pente augmente avec la dilution, et qu'au bout d'un certain temps, il apparaît un début de cristallisation. La limite de solubilité du $(DPM)_3$ Eu n'étant pas atteinte, il faut admettre que l'adduit est peu soluble; en précipitant, la quantité de $(DPM)_3$ Eu disponible pour le pseudo-contact diminue et les déplacements observés ne s'inscrivent plus sur les droites initiales.

Ici encore, on remarque que les protons méthyléniques de l'éthoxyle s'éloignent progressivement sans se déplacer complètement. On a encore ici la liaison $O-CH_2-$ en anti par rapport à la liaison C_2-C_3.

Conclusions. — Nous avons montré que la présence de zones d'anisotropie permettait de tirer des renseignements précieux quant à la conformation des molécules complexées. Nous pensons vérifier la généralité de cette propriété sur d'autres substrats.

(*) Séance du 3 mai 1972.

(1) C. C. Hinckley, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 5160.
(2) F. Lafuma et C. Quivoron, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 2020.
(3) G. H. Wahl et M. R. Peterson, *Chem. Comm.*, 1970, p. 1167.
(4) M. R. Willcott, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 1579.
(5) G. Descotes, D. Sinou et J. C. Martin, *Bull. soc. chim. Fr.*, 1970, p. 3730.
(6) R. U. Lemieux, *International Symposium of Conformational Analysis*, Bruxelles, septembre 1969.
(7) R. O. Hutchins, L. D. Kopp et E. L. Eliel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 7174.

Université de Paris VI,
Laboratoire de Chimie XIV,
8, rue Cuvier,
75-Paris, 5e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action d'halogénures propargyliques et alléniques sur le magnésium et le triméthylchlorosilane en présence d'hexaméthylphosphorotriamide. Synthèse du triméthylsilylallène.* Note (*) de MM. GEORGES MÉRAULT ([1]), PAUL BOURGEOIS ([1]) et JACQUES DUNOGUÈS ([1]), présentée par M. Henri Normant.

Le bromure de propargyle et le bromoallène réagissent à 50-60° sur le système triméthylchlorosilane/magnésium/hexaméthylphosphorotriamide pour donner comme produit prépondérant le triméthylsilylallène. A plus haute température (100-110°) ce dernier s'isomérise en triméthylsilyl-1 propyne-1.

Avec des halogénures propargyliques et alléniques siliciés nous observons également la formation de dérivés disiliciés alléniques.

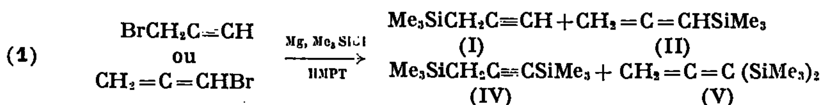
De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de la réactivité des dérivés métalliques obtenus à partir des halogénures propargyliques ou alléniques [([2]), ([3]), ([4])]. D'une manière générale, il a été montré que ces composés métalliques avaient une structure allénique mais réagissaient soit avec transposition propargylique, soit avec conservation de la structure allénique ([5]).

En ce qui concerne la silylation, Cadiot et coll. ([6]) ont montré que le magnésien du bromure de propargyle préparé dans l'éther réagissait sur le triméthylchlorosilane pour donner comme produit essentiel le triméthylsilyl-3 propyne-1 (I), cependant ces auteurs notent la formation de petites quantités de ses deux isomères : le triméthylsilylallène (II) et le triméthylsilyl-1 propyne-1 (III).

Nous avons repris cette réaction en utilisant comme solvant l'hexaméthylphosphorotriamide (HMPT) qui, au laboratoire, nous a permis de réaliser de nombreuses réactions de silylation ([7]).

En présence de HMPT les résultats obtenus en faisant réagir le bromure de propargyle sur le magnésium et le triméthylchlorosilane sont nettement différents de ceux observés dans l'éther ([6]); à température modérée (50-60°) on obtient préférentiellement le composé allénique silicié (II); à température plus élevée (100-110°), on observe une transposition de ce composé en son isomère propynylique α-silicié (III). Les halogénures propargyliques ou alléniques conduisent également à des dérivés alléniques disiliciés.

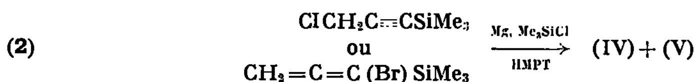
1° *Réaction à* 50-60°. — Avec le bromure de propargyle nous obtenons deux composés monosiliciés (I) et (II) (Rdt 71 %) dans la proportion de 1 à 3 et deux composés disiliciés (IV) et (V) (Rdt 14 %) (proportion 3 à 1). Avec le bromoallène ([9]) la réaction est à peu près identique.



(I) et (II) peuvent être obtenus à l'état pur par différentes méthodes chimiques [8].

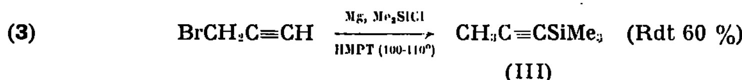
Rappelons que (II), prépondérant dans ces réactions n'est obtenu dans l'éther qu'en faible proportion (10 %) [6]. Il faut également signaler que si de nombreux allénylsilanes ont été jusqu'ici synthétisés [[10] à [16]], le composé (II) a été obtenu soit avec de faibles rendements [[6], [12]], soit à partir de méthodes nécessitant plusieurs intermédiaires [17]. La réaction (1) qui fait appel à des réactifs courants et qui est directe constitue un bon moyen d'accès au triméthylsilylallène.

En présence de HMPT et dans des conditions opératoires identiques le chloro-3 triméthylsilyl-1 propyne-1 et le bromo-1 triméthylsilyl-1 propadiène [17] conduisent aux composés (IV) et (V) :



$$(2)\quad \begin{matrix} ClCH_2C\equiv CSiMe_3 \\ \text{ou} \\ CH_2=C=C(Br)SiMe_3 \end{matrix} \xrightarrow[\text{HMPT}]{\text{Mg, Me}_3\text{SiCl}} (IV)+(V)$$

2° *Réaction à* 100-110°. — Lorsque le mélange réactionnel correspondant à la réaction (1) est chauffé pendant 12 h à 100-110°, on constate la disparition des dérivés acétyléniques et alléniques monosiliciés (I) et (II); nous obtenons par contre l'isomère propynilique α-silicié (III) :



$$(3)\quad BrCH_2C\equiv CH \xrightarrow[\text{HMPT (100-110°)}]{\text{Mg, Me}_3\text{SiCl}} \underset{(III)}{CH_3C\equiv CSiMe_3} \quad (\text{Rdt } 60\ \%)$$

Le dérivé (III) résulte d'une isomérisation des composés (I) et (II) présents initialement dans le milieu : en effet, le spectre infrarouge du mélange réactionnel avant chauffage à 100-110° montre les bandes caractéristiques de (I) et (II). De plus, un mélange de (I) et (II) chauffé à cette température dans le HMPT conduit au composé (III).

Remarque. — L'hexaméthylphosphorotriamide que nous avons utilisé comme solvant joue un rôle prépondérant dans l'évolution de ces réactions :

1° Il favorise nettement la formation des composés alléniques siliciés. Ces résultats peuvent être rapprochés de ceux de Gaudemar et coll. qui lors des réactions des dérivés métalliques du bromure de propargyle avec divers systèmes carbonylés en présence de HMPT, observent une augmentation des proportions en composés alléniques par rapport à leurs isomères acétyléniques [3].

2° Le HMPT, solvant basique, favorise très vraisemblablement l'isomérisation de (I) et (II) en (III). En chimie organique, on connaît de nombreux exemples de transposition d'alcyne vrai ou d'allène en dérivé acétylénique substitué (thermodynamiquement plus stable) [18] sous l'action des agents basiques, à température élevée [19].

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — *a. Température de réaction :* 50-60° [*réaction* (1)]. — $BrCH_2C{\equiv}CH$: 24 g (0,2 mole); Mg : 0,48 g (0,2 at-g), Me_3SiCl : 32 g (0,3 mole); HMPT : 200 cm^3. Le bromure de propargyle en solution dans le HMPT est ajouté au magnésium et au Me_3SiCl; on chauffe 2 h à 50-60°. Par distillation on isole le mélange de (I) + (II) : 16 g (Rdt 71 %) puis le mélange (IV) + (V) : 5 g (Rdt 14 %). Les proportions des différents isomères ont été déterminées par RMN.

Avec les autres halogénures, le processus expérimental est identique. Dans les tableaux I et II nous reportons les rendements, les proportions en isomères acétyléniques et alléniques et leurs caractéristiques physico-chimiques (infrarouge et RMN).

TABLEAU I

Rendements et proportions en dérivés acétyléniques et alléniques

	Composés monosiliciés		Composés disiliciés	
Halogénures	Rdt %	Prop. %	Rdt %	Prop %
$BrCH_2C{\equiv}CH$	71	(I) : 25 (II) : 75	14	(IV) : 72 (V) : 28
$CH_2{=}C{=}C(Br)H$	61	(I) : 30 (II) : 70	10	(IV) : 75 (V) : 25
$ClCH_2C{\equiv}CSiMe_3$	–	–	72	(IV) : 72 (V) : 28
$CH_2{=}C{=}C(Br)SiMe_3$	–	–	71	(IV) : 70 (V) : 30

TABLEAU II

Caractéristiques infrarouge et RMN

(I)	(II)	(IV)	(V)
	Infrarouge (cm^{-1})		
ν (C—H) 3 317 ν (C≡C) 2 102	ν (C=C=C) 1935	ν (C≡C) 2150-2180	ν (C=C=C) 1912
	RMN (δ, p. p. m.)		
≡C—H 1,8	=CHSi< 4,80	—CH_2— 1,48	=CH_2 3,38
—CH_2— 1,4	=CH_2 4,25	—$SiMe_3$ 0,98	$SiMe_3$ 0,11
—$SiMe_3$ 0,1	—$SiMe_3$ 0,1	– –	– –

b. Température de réaction : 100-110° [*réaction* (3)]. — Même mode opératoire mais chauffage du mélange à 100-110° pendant 12 h. Le composé (III) est obtenu avec un rendement de l'ordre de 61 %; $É_{760}$ 97°. Infrarouge : ν (C≡C), 2172 cm^{-1}; RMN : δ (CH_3), $1,82.10^{-6}$; δ ($SiMe_3$), $0,1.10^{-6}$.

c. Isomérisation (I) + (H) → (III). — Le chauffage prolongé de (I) + (II) à 100-110° dans l'HMPT conduit à l'apparition en infrarouge de la bande d'absorption ν (C≡C) de (III) alors que les bandes ν (C≡C) et ν (C=C=C) correspondant respectivement à (I) et (II) diminuent progressivement.

CONCLUSION. — L'utilisation du HMPT, comme solvant, lors de la silylation des magnésiens des halogénures propargyliques ou alléniques favorise nettement la formation des composés alléniques siliciés. Ainsi avec le bromure de propargyle à 50-60°, nous obtenons un mélange dont le produit principal est le triméthylsilylallène qui peut être obtenu à l'état pur avec un rendement de l'ordre de 50 %. Ceci constitue un moyen de synthèse simple et rapide de ce composé.

A température plus élevée (100-110°), nous observons une isomérisation de ce composé en alcyne α-silicié : le triméthylsilyl-1 propyne-1; on peut donc ainsi aisément préparer ce dernier dérivé à partir du bromure de propargyle.

(*) Séance du 15 mai 1972.

(1) Groupe de Recherche de M. le Doyen Raymond Calas.

(2) H. G. VIEHE, *Chemistry of acetylenes*, M. Dekker (New-York), 1969, p. 399-404.
(3) J. L. MOREAU et M. GAUDEMAR, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 2175.
(4) G. FONTAINE, C. ANDRÉ, C. JOLIVET et P. MAITTE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1447; L. MIGINIAC-GROISELEAU, *Ibid.*, 1963, p. 1449.
(5) R. COUFIGNAL et M. GAUDEMAR, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3218.
(6) J. C. MASSON, M. LE QUAN et P. CADIOT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 777.
(7) J. DUNOGUÈS, R. CALAS, J. MALZAC, N. DUFFAUT et C. BIRAN, *J. Organometal. Chem.*, 27, 1971, p. C 1-C 4.
(8) R. A. RAPHAËL, *Acetylenic compounds in organic chemistry*, Butterworths, 1955, p. 207.
(9) L. JACOB et W. F. BRILL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 1314.
(10) H. GILMAN et D. AOKI, *J. Organometal. Chem.*, 2, 1964, p. 44.
(11) R. WEST, P. A. CARNEY et J. C. MINEO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 3788 et 93, 1971, p. 1720.
(12) F. JAFFE, *J. Organometal. Chem.*, 23, 1970, p. 53.
(13) R. MANTIONNE et Y. LEROUX, *J. Organometal. Chem.*, 31, 1971, p. 5.
(14) G. KOBRICH et H. WAGNER, *Angew. Chem. intern. Edit.*, 52, 1970, p. 4.
(15) L. M. ZUBRITSKII, K. V. BALYAN et L. N. CHERKASOV, *Zh. obshch. Khim.*, 39, p. 2697.
(16) J. KLEIN et S. BRENNER, *J. Organometal. Chem.*, 18, 1969, p. 291.
(17) G. MÉRAULT et P. BOURGEOIS, *J. Organometal. Chem.* (sous presse).
(18) W. R. MOORE et H. R. WARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 86.
(19) D. R. TAYLOR, *Chemical Reviews*, 1967, p. 347.

Laboratoire de Chimie organique et Laboratoire des Composés organiques du Silicium et de l'Étain, associé au C. N. R. S., Université de Bordeaux I, 33-Talence, Gironde.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréochimie de la réduction de quelques ferrocénylcyclohexénones par les hydrures organostanniques.* Note (*) de MM. **Henri Patin** et **Jean-Yves Le Bihan**, présentée par M. Henri Normant.

Diverses ferrocénylcyclohexénones ont été réduites par les hydrures de triphényl et de tributylétain, en l'absence de solvant. Le bilan stéréochimique de la réduction dépend de la nature et de la position des substituants ainsi que de la présence de générateurs de radicaux libres. Les résultats sont interprétés en terme de « réduction radicalaire » ou de « réduction ionique ».

Le mécanisme d'intervention « ionique » ou « radicalaire » des hydrures organostanniques apparaît dépendre dans une large mesure de la polarité du milieu, de la nature du substrat, des conditions expérimentales ([1]). En particulier, lorsque la réduction est réalisée en présence de générateurs de radicaux libres, le mécanisme de l'hydrostannation des fonctions carbonyles est certainement radicalaire. Par contre, en l'absence de catalyse radicalaire, il est possible d'envisager que l'hydrostannation s'effectue selon un mécanisme de type ionique.

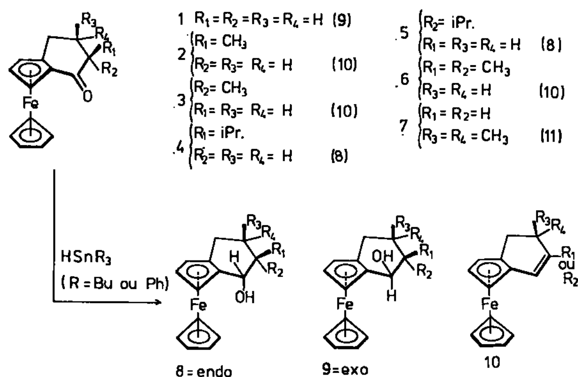


Schéma I

Un certain nombre de faits expérimentaux nous permettent de penser que la réduction des cétones par les hydrures organostanniques, en solution benzénique et en présence de chlorure d'acétyle [([2]), ([3]), ([4])], implique une attaque nucléophile de l'hydrure sur le carbonyle. D'autre part, la nature des produits obtenus en réduisant les acylferrocènes par $HSnPh_3$, en l'absence de solvant ([5]), montre la possibilité d'intervention des deux mécanismes de réduction, en fonction des conditions expérimentales

choisies. Signalons enfin, que deux études récentes [(6), (7)] font clairement apparaître cette dualité des mécanismes de réaction ionique et radicalaire, dans le cas de $HSnBu_3$.

L'étude stéréochimique dont nous donnons les principaux résultats dans cette Note constitue une nouvelle approche de ce problème. Les ferrocénylcyclohexénones sont des modèles stéréochimiques relativement rigides et proches de la planéité, et il est raisonnable de penser que les substituants en α du carbonyle (en position *endo* ou *exo*) adoptent une conformation privilégiée « pseudo-équatoriale » (8). En outre, la structure tridimensionnelle de ces molécules implique, lors de l'attaque essentiellement axiale d'un gros nucléophile, que l'approche se fera préférentiellement par la face supérieure de la molécule.

TABLEAU I

Réduction de **1** *par* Ph_3SnH

Cétone/Hydrure	Conditions: T (°C)	Conditions: Durée	Conditions: Catalyse	% produits (c)	Alcool *endo*/Alcool *exo*
1/3.......	120	5 h	–	**10** : 12, **8** : 33	–
1/3.......	100	5 h	–	**8** : 39	–
1/3.......	100	1 h 30	10 % AIBN (a)	**8** : 45, **9** : 16	73/27
1/5.......	60	3 h 30	20 % AIBN (a)	**8** : 64, **9** : 23	73/27
1/5.......	60	4 h	20 % AIBN (b)	**8** : 58, **9** : 24	71/29
1/5.......	60	4 jours	–	**8** : 28	–
1/4.......	45	12 h	10 % AIBN (a)	**8** : 23, **9** : 10	70/30
1/4.......	45	7 jours	–	**8** : 10	–

(a) Addition du catalyseur en une seule fois au début de la réaction.

(b) Addition du catalyseur par petites quantités toutes les 20 mn.

(c) Les produits sont séparés de la cétone **1** par chromatographie sur plaques de gel de silice.

L'examen des résultats rassemblés dans le tableau I appelle quelques remarques, et tout d'abord, il apparaît que l'absence d'AIBN modifie complètement le bilan stéréochimique de la réaction. Il convient d'ajouter que la présence de générateurs radicalaires accélère la réduction et qu'en leur absence l'effet thermique influence notablement la vitesse de la réaction et le rendement en alcool. Nous avons vérifié que les alcools isomères **8** et **9** sont thermiquement stables jusqu'à 100°C et qu'ils ne s'épimérisent pas dans les conditions de la réaction.

Afin de rendre compte de ces résultats on peut avancer les interprétations suivantes. L'initiation radicalaire provoque la scission homolytique de l'hydrure et la formation d'un radical alcoxystannique intermédiaire susceptible d'adopter les conformations **1** *a* ou **1** *b*.

La conformation **1** *a*, pour laquelle le reste stannique est opposé au ferrocène sera favorisée; mais on conçoit que la stéréochimie des alcools ne sera déterminée que lors de l'étape de transfert d'hydrure vers le carbone sp^2. La prédominance de l'isomère *endo* peut alors refléter le fait que la différence d'énergie entre les deux radicaux conformères alcoxystanniques est inférieure à l'énergie requise pour une approche de l'hydrure du côté du métal.

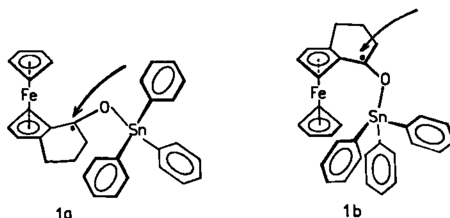


Schéma II

Sans catalyseur, la réduction est stéréospécifique et la stéréochimie de l'alcool obtenu implique une attaque exclusive de l'hydrure par la face la moins encombrée. Par opposition avec le mécanisme précédent, ce

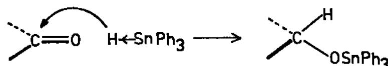
TABLEAU II

Réduction par Ph_3SnH (P) *et* Bu_3SnH (B) *à* 80°C
(1 *mole de cétone pour* 6 *moles d'hydrure*)

Cétone	Durée P	Durée B	Catalyse % AIBN	% cétone P	% cétone B	% alcool *endo* P	% alcool *endo* B	% alcool *exo* P	% alcool *exo* B	Alcool *endo*/Alcool *exo* P	Alcool *endo*/Alcool *exo* B
1.....	3 j	6 j	–	52	82	30	12	–	–	([a])	–
	1 h 30	1 h 30	10	6	<5	60	80	24	12	71/29	87/13
2.....	5 j	6 j	–	50	78 ([b])	28	11	–	–	([a])	–
	1 h 30	2 h 30	10	28	30	52	57	11	9	83/17	87/15
3.....	5 j	6 j	–	59	80	17	6	–	–	([a])	–
	2 h	2 h 30	10	33	53	33	24	22	18	60/40	57/43
4.....	4 j	6 j	–	68	86	15	<5	–	–	–	–
	2 h	2 h 30	10	88	80	7	13	–	–	–	–
5.....	4 j	6 j	–	82	84	9	<5	–	–	–	–
	2 h	2 h 30	10	90	86	<5	7	–	Traces	–	–
6.....	3 j	–	–	66	–	17	–	–	–	–	–
	2 h	2 h	10	90	95	<5	Traces	–	–	–	–
7.....	3 j	–	–	65	–	20	–	–	–	–	–
	1 h 30	1 h 30	10	48	60	29	28	5	Traces	85/15	–

([a]) Traces d'éthyléniques **10**.
([b]) **2** s'épimérise en **3** (environ 15 %).

dernier résultat s'interprète au mieux par une hydrostannation de type ionique, imposant dès l'entrée, la stéréochimie de l'alcool.



Les résultats rassemblés dans le tableau II mettent en relief l'influence de la taille et de la position des substituants sur le cours stéréochimique de la réduction radicalaire.

Pour un mécanisme ionique, la réduction reste stéréospécifique mais le rendement en alcool diminue rapidement lorsque l'encombrement augmente (on note curieusement moins d'alcool pour **3** et **5** que pour **2** et **4** respectivement). On peut remarquer que $HSnBu_3$ est globalement moins réactif que $HSnPh_3$ et que ces deux hydrures employés dans des conditions radicalaires ne présentent pas tout à fait la même stéréosélectivité. Enfin pour R_1 ou $R_2 = i$ Pr. les faibles rendements obtenus semblent indiquer que l'on a atteint l'encombrement maximum, la réduction radicalaire devenant alors quasiment stéréospécifique.

Ces résultats seront prochainement commentés d'une manière plus détaillée et nous y ajouterons comme élément de comparaison, l'étude de la réduction de ces mêmes cétones par d'autres hydrures organométalliques.

(*) Séance du 15 mai 1972.

(1) *Organotin compounds*, vol. I, A. K. Sawyer, Dekker Inc., New York, 1971, chap. 2, *Organotin hydrides*, par E. J. Kupchik.

(2) H. Patin et R. Dabard, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 4971.

(3) H. Patin, L. Roullier et R. Dabard, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 675.

(4) H. Patin, *Thèse*, Rennes, 1972,

(5) H. Patin, L. Roullier et R. Dabard, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1103.

(6) M. Pereyre et J. Y. Godet, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 3653.

(7) J. P. Quintard et M. Pereyre, *Bull. Soc. chim. Fr.*, (à paraître).

(8) R. Broussier et B. Gautheron (à paraître).

(9) K. L. Rinehart et R. J. Curby, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 3290.

(10) B. Gautheron et R. Dabard, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3370.

(11) La synthèse de **6** nous a conduit au mélange de **6** (85 %) et **7** (15 %); **6** ($C_{16}H_{18}OFe$), F 51°, litt. (10), 71°; **7** ($C_{16}H_{18}OFe$), F 100°.

Laboratoire de Chimie organique E,
Faculté des Sciences,
avenue du Général-Leclerc,
35-Rennes-Beaulieu,
Ille-et-Vilaine.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination de la vitesse du son dans les sulfates de lithium et de potassium liquides.* Note (*) de MM. Lucien Denielou, Jean-Pierre Petitet et Christophe Tequi, présentée par M. Georges Chaudron.

La détermination de la vitesse du son est faite par une méthode impulsionnelle dont le principe a déjà été décrit ([2]). Elle consiste à comparer les temps de parcours d'une impulsion ultrasonore de 4 MHz dans le sel et dans un étalon constitué d'une longueur variable d'eau, mesurée avec précision. Les valeurs utilisées pour la vitesse du son dans l'eau sont celles de Hubbard et Loomis ([4]).

Cependant nous devons noter un certain nombre de modifications.

— La méthode est utilisée par transmission, au lieu de réflexion. Ceci permet de faire les mesures sur le premier écho; de diminuer par conséquent les dimensions des barres et, donc, les quantités de sel utilisées.

— L'acier inoxydable a été abandonné comme élément de transmission entre les transducteurs et le sel liquide. En effet, l'acier inoxydable est attaqué par les sels étudiés. Par ailleurs, sa forte conductivité thermique déterminait un important gradient thermique et ne permettait pas de dépasser des températures supérieures à 1000°C, tout en imposant un grand temps de stabilisation thermique.

De l'alumine frittée de forte densité, qui n'est pas attaquée par les sulfates et présente une assez forte résistivité thermique, s'est révélée bien préférable. En outre la barre inférieure est utilisée comme creuset. La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple immergé dans le sel.

— Un certain nombre d'erreurs systématiques ont été éliminées en opérant par différence entre deux séries de mesures relatives à deux hauteurs de sels différentes. La détermination de la différence de hauteur a été particulièrement soignée pour une meilleure précision et une limitation de la hauteur de sel.

D'autre part, l'étude du temps de parcours dans les barres seules pour chaque mesure a permis de corriger l'influence de l'évolution des gradients de température dans l'alumine.

Les résultats ont été traités par une méthode des moindres carrés sur un ordinateur « C. I. I. » 10070.

Li_2SO_4. — Le produit utilisé (« Mallinckrodt » analytical reagent, 99,5 % Li_2SO_4, H_2O) a été chauffé plusieurs heures au-dessus de son point de fusion entrainant une deshydratation complète.

Douze mesures ont été faites pour un petit parcours dans le sel entre 927 et 1155°C, donnant un temps de passage qui a été lissé avec un écart type empirique σ [1] de 6 ns.

Treize mesures ont été faites pour un parcours supérieur de 30 mm dans le sel entre 964 et 1150°C, donnant un temps de passage qui a été lissé avec un écart type empirique σ [1] de 4 ns.

Les résultats sont présentés dans le tableau.

TABLEAU

Li_2SO_4

Température (°C)	Temps (μs) expérimental	Temps (μs) théorique	Température (°C)	Temps (μs) expérimental	Temps (μs) théorique
927.....	6,360	6,367	916.....	19,167	19,162
947.....	6,383	6,392	935.....	19,295	19,293
968.....	6,420	6,421	947.....	19,377	19,376
998.....	6,489	6,471	964.....	19,492	19,497
1018.....	6,534	6,511	986.....	19,630	19,644
1035.....	6,567	6,547	1005.....	19,780	19,778
1055.....	6,571	6,592	1028.....	19,922	19,935
1072.....	6,621	6,635	1050.....	20,113	20,087
1094.....	6,675	6,695	1062.....	20,166	20,164
1113.....	6,742	6,748	1076.....	20,253	20,260
1142.....	6,833	6,840	1105.....	20,473	20,458
1155.....	6,907	6,883	1129.....	20,598	20,616
			1150.....	20,758	20,754

La forme retenue pour exprimer la vitesse du son en fonction de la température, compte tenu de l'étroitesse de la plage étudiée est

$$U = U_F [1 + A (T - T_F) + B (T - T_F)^2],$$

où U_F est la vitesse du son dans le sel à la température de fusion T_F.

$$U_F = 2\,414 \text{ m.s}^{-1},$$

$$T_F = 857°\text{C (3)},$$

$$A = -0{,}539.10^{-3},$$

$$B = -0{,}181.10^{-6}.$$

K_2SO_4. — Le produit utilisé [« Prolabo » à 99,5-100 % de K_2SO_4 (n° 26.998)] a été chauffé pendant quelques heures au-dessus de son point de fusion.

Huit mesures ont été faites pour un petit parcours de sel entre 1102 et 1176°C, donnant un temps de passage qui a été lissé avec un écart type empirique σ (1) de 3 ns.

Cinq mesures ont été faites pour un parcours supérieur de 30 mm dans le sel entre 1121 et 1189°C, donnant un temps de passage qui a été lissé avec un écart type empirique σ (1) de 11 ns.

La forme retenue pour exprimer la vitesse du son en fonction de la température est la même que précédemment.

$$U_F = 1721 \text{ m.s}^{-1},$$

$$T_F = 1068°\text{C (3)},$$

$$A = -0{,}515.10^{-3},$$

$$B = 0{,}266.10^{-6}.$$

(*) Séance du 29 mai 1972.

(1) $\sigma = \sqrt{(t_1 - t_2)^2/[n(n-m)]}$; t_1, temps de passage mesuré; t_2, temps de passage exprimé sous forme de polynôme; n, le nombre de mesures; m, nombre de paramètres définissant le polynôme.

(2) Petit-Blanc, *Rev. int. Htes Temp. et Réfr.*, 4, n° 3, 1967, p. 183.

(3) L. Denielou, Fournier, J. P. Petitet et C. Téqui, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1854.

(4) J. C. Hubbard et A. L. Loomis, *Phil. Mag.*, 7e série, 5, n° 33, juin 1928.

Laboratoire Thermodynamique du Liquide salin, Paris VI,
Tour 16, 4e étage,
11, *quai Saint-Bernard,*
75005 *Paris.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Le système binaire eau-oxyde de propylène.* Note (*) de M. **Jean-Claude Rosso** et Mme **Luce Carbonnel**, présentée par M. Georges Champetier.

Le système binaire eau-oxyde de propylène tracé dans son ensemble démontre, par l'étude calorimétrique de trois invariants, la formule du clathrate $C_3H_6O.17\ H_2O$ à fusion congruente (— 3,8°C). Cet hydrate participe à deux eutexies (— 4,2 et — 111°C) et à une monotexie (— 7°C) témoin de sa coexistence avec deux solutions non miscibles.

La recherche de phases clathrates susceptibles de se manifester dans des systèmes eau-éthers cycliques nous amène à commenter le binaire eau-oxyde de propylène. Les clathrates que donnent certains éthers cycliques appartiennent aux types I et II décrits par G. A. Jeffrey et R. K. Mac Mullan ([1]). Dans les systèmes eau-dioxanne$_{1-4}$ et eau-dioxanne$_{1-3}$ [([2]), ([3])] nous avons caractérisé des combinaisons de type II formulables en $X.34\ H_2O$. Cette stœchiométrie imprévue nous a incités à examiner les binaires : eau-dihydrofuranne ([4]), eau-tétrahydrofuranne ([5]), eau-dioxolanne ([6]), eau-oxyde de triméthylène ([7]) dans lesquels nous avons retrouvé des édifices de type II correspondant à la formule $X.17\ H_2O$ déjà signalée qui implique une occupation totale des vastes lacunes de la maille cubique $8\ X.136\ H_2O$. C'est encore un clathrate de stœchiométrie normale que nous avons identifié dans le système eau-oxyde de propylène qui fait l'objet de la présente Note.

L'existence de l'hydrate $C_3H_6O.17\ H_2O$ avait déjà été mentionnée [([8]), ([9])] mais le diagramme de phases n'avait jamais été tracé. Il faut cependant citer une publication plus ancienne ([10]) dans laquelle une zone de démixtion à l'état liquide avait été circonscrite et le liquidus ébauché par des mesures de cristallisation commençante. L'exploration méthodique du système par analyse thermique directe et différentielle pratiquée à l'échauffement [([11]), ([12])] nous a permis de confirmer l'existence de l'heptadécahydrate par l'exploitation calorimétrique des trois invariants auxquels il participe.

L'oxyde de propylène utilisé est un produit « puriss » (supérieur à 99 %) des laboratoires « Koch light », conservé à l'abri de l'air humide, il fond à — 111°C ([13]). Il cristallise spontanément ainsi que ses solutions aqueuses par trempe dans l'azote liquide. Le diagramme de phases est reproduit sur la figure. Les compositions pondérales sont portées en abscisses. Les accidents thermiques s'étendant sur une centaine de degrés, nous avons tronqué l'échelle des températures, en ordonnées, entre — 8 et — 108°C car aucun phénomène d'invariance ne se manifeste dans cet intervalle.

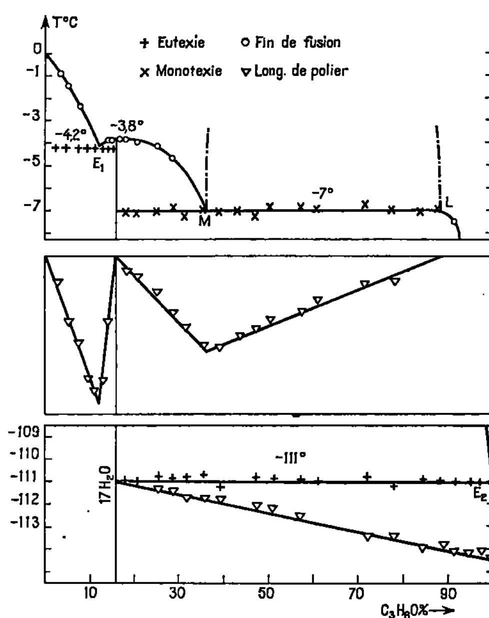
Nous commenterons ce diagramme à partir des horizontales d'invariance :

Les courbes d'analyse thermique présentent, pour des compositions comprises entre 0 et 16 %, un palier à — 4,2°C qui traduit la réaction eutectique :



$$\text{Glace} + \text{Phase intermédiaire} \underset{}{\overset{\text{échauffement}}{\rightleftharpoons}} \text{Liq } E_1.$$

Les mélanges entre 16 et 89 % signalent deux phénomènes d'invariances tandis qu'au-delà de 89 % seul le palier situé à — 111°C subsiste.



Ce dernier accident est attribuable à une eutexie qui fait intervenir la phase intermédiaire et l'éther anhydre :



$$C_3H_6O + \text{Phase intermédiaire} \underset{}{\overset{\text{échauffement}}{\rightleftharpoons}} \text{Liq. } E_2.$$

Les graphiques des effets thermiques, triangles de Tammann reproduits sous les invariants, s'annulent aux abscisses 0 et 16 % pour l'eutexie E_1, 16 et 100 % pour l'eutexie E_2. Il existe donc une combinaison sans écart de stœchiométrie à laquelle l'abscisse 16 % assigne la formule $C_3H_6O.17\,H_2O$.

Les maximums des constructions triangulaires fixent les compositions eutectiques E_1 : 12 % et E_2 : 100 %. Le point de congélation de l'oxyde de propylène n'est pas abaissé par la mise en solution aqueuse, d'où la

possibilité d'obtenir cet éther, pratiquement anhydre, par refroidissement, à une température à peine supérieure à — 111°C de solutions aqueuses titrant plus de 16 %.

Le deuxième invariant, situé à — 7,0°C est une nonotexie :

$$X.17\,H_2O + \text{Liq L} \underset{}{\overset{\text{échauffement}}{\rightleftharpoons}} \text{Liq. M.}$$



La construction de Tammann, représentée au-dessous de l'invariant fixe avec une bonne précision la composition des deux solutions conjuguées à — 7,0°C : M (41 %), L (88,5 %) et confirme celle de la phase solide (16 %).

Le liquidus comporte la branche de glace OE_1 et celle du clathrate qui présente un maximum aplati à — 3,8°C; celle-ci est interrompue entre M et L par une zone de démixtion dont les frontières s'élèvent verticalement vers la courbe d'ébullition. Au-dessous de — 7° la branche du clathrate descend rapidement vers l'eutexie E_2 à — 111°C.

Remarquons que les portions OE_1 et E_1 M, sont tracées avec précision car les fins de fusion sont nettes et donnent lieu à des accidents très endothermiques. Ceci nous a permis de corriger le point de fusion du clathrate (— 3,8) précédemment confondu avec la température d'eutexie — 4,4 [([8]), ([9])].

Les principaux points du diagramme sont rassemblés avec leurs coordonnées dans le tableau ci-dessous.

Nature de l'invariant	T (°C)	Composition P. O. (g %)	Réaction au refroidissement
Eutexie stable.......	—4,2	E_1 = 12,0	Liq. E_1 ⇌ glace + P. O. 17 H_2O
Fusion..............	—3,8	16,0	
Monotexie...........	—7	{ M = 41,0 ; L = 88,5 }	Liq. M ⇌ P. O. 17 H_2O + Liq. L
Eutexie stable.......	—111	E_2 = 100	Liq. E_2 ⇌ P. O. 17 H_2O + P. O.

(*) Séance du 8 mai 1972.

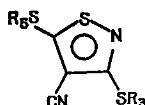
(1) G. A. JEFFREY et MAC MULLAN, *Progress in inorganic chemislry*, 8, 1967, p. 43.
(2) J. C. ROSSO et L. CARBONNEL, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 136.
(3) J. C. ROSSO et L. CARBONNEL, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 713.
(4) J. C. ROSSO et L. CARBONNEL, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 555.
(5) J. C. ROSSO et L. CARBONNEL, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 15.
(6) J. C. ROSSO et L. CARBONNEL, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1397.
(7) J. C. ROSSO et L. CARBONNEL, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1108.
(8) D. F. SARGENT et L. D. CALVERT, *J. Chem. Phys.*, 70 (6), 1966, p. 2689.
(9) R. E. HAWKINS et D. W. DAVIDSON, *J. Phys. Chem.*, 70 (6), 1966, p. 1889.
(10) J. N. WICKERT, W. S. TAMPLIN et R. L. SHANK, *Chem. Engr. Progress*, 48, (2), 1952, p. 92.
(11) A. P. ROLLET, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1763.
(12) A. P. ROLLET et G. VUILLARD, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 383.
(13) F. L. ŒTTING *J. Chem. Phys.*, 41, 1964, p. 149.

Laboratoire de Chimie physique minérale
et macromoléculaire,
Centre Universitaire de Luminy,
70, route Léon-Lachamp,
13-Marseille, 9e.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Spectrométrie de masse. Étude de la fragmentation des bis-alkylthio*-3.5 *cyano-4 isothiazoles.* Note (*) de MM. Jacques Julien, Jean-Claude Poite, Gérard Salmona et Émile-Jean Vincent, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude du schéma de rupture de 12 bis-alkylthio-3.5 cyano-4 isothiazoles permet de mettre en évidence des modes de rupture assez peu connus dans la série des isothiazoles tels que la perte du radical mercapto et celle de deux atomes de soufre. Les spectres des dérivés deutériés dans chaque position et du dérivé perdeutérié mettent en évidence le rôle spécifique du substituant alkylthio dans le mécanisme de fragmentation correspondant à la perte des radicaux alkyle, thioalkyle et mercapto.

Les spectres de masse des bis-alkylthio-3.5 cyano-4 isothiazoles suivants [1] ont été étudiés :



Le pic de base coïncide avec le pic moléculaire sauf dans le cas où la longueur de la chaîne alkyle favorise fortement le transfert d'un atome d'hydrogène vers un hétéroatome avec élimination d'une molécule neutre selon un processus du type Me Lafferty [2]. Néanmoins le pic de base correspond toujours à un fragment présentant une structure isothiazolique, ce qui confirme la stabilité de cet hétérocycle aromatique vis-à-vis de l'impact électronique.

Tableau I

	R_3	R_5		R_3	R_5		R_3	R_5
(I *a*)...	CH_3	CH_3	(II *a*)...	CH_3	C_2H_5	(III *a*)...	CH_3	C_3H_7
(I *b*)...	CD_3	CD_3	(II *b*)...	CD_3	C_2H_5	(III *b*)...	CD_3	C_3H_7
(I *c*)...	CH_3	CD_3	(II *c*)...	C_2H_5	CH_3	(III *c*)...	C_3H_7	CH_3
(I *d*)...	CD_3	CH_3	(II *d*)...	C_2H_5	C_2H_5	(III *d*)...	C_3H_7	C_3H_7

On retrouve les modes de rupture classiques du cycle isothiazolique mis en évidence par Millard [3] et Naito [4] qui donnent des ions fragments intermédiaires capables de se fragmenter ultérieurement au niveau des groupements alkylthio comme le montre le schéma suivant :

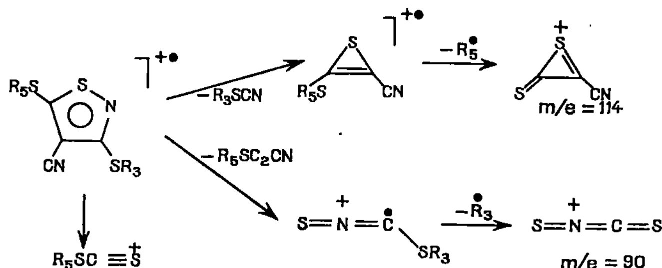
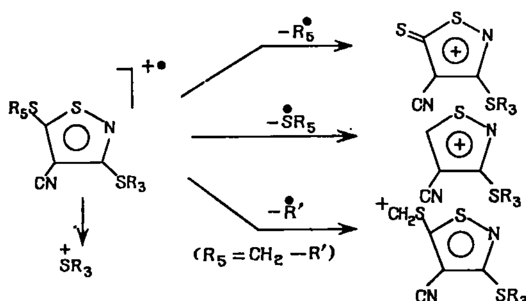


TABLEAU II

Pourcentage exprimé en intensité relative par rapport au pic de base.

	(I *a*)	(I *b*)	(I *c*)	(I *d*)
$M^{+\cdot}—\dot{C}H_3$..........	25,86	–	–	26
$M^{+\cdot}—\dot{C}D_3$..........	–	26	30,24	1,1
$M^{+\cdot}—\dot{S}CH_3$..........	29,84	–	4,37	36
$M^{+\cdot}—\dot{S}CD_3$..........	–	33	36,71	1,2

Dans tous les cas il intervient à partir de l'ion moléculaire des coupures simples, soit au niveau d'un atome de soufre exocyclique, soit sur une chaîne hydrocarbonée, qui peuvent se schématiser comme suit :



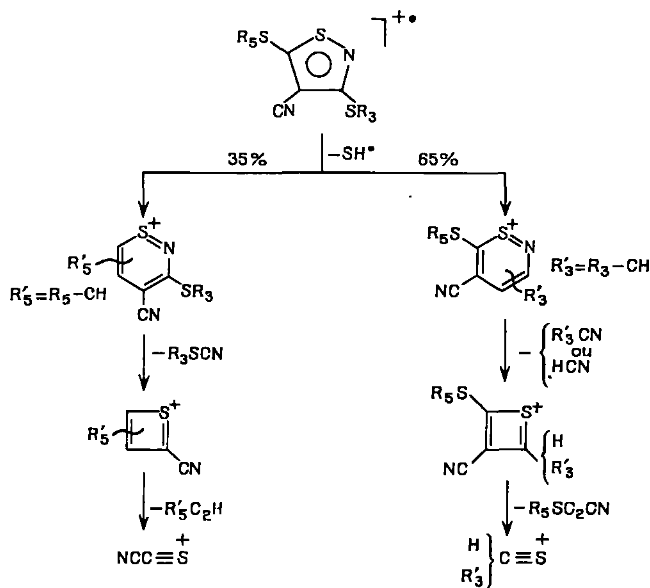
L'analyse des intensités relatives (tableau II) des ions fragments correspondant à la série (I) permet de mettre en évidence une grande sélectivité dans la perte des radicaux alkyle et thioalkyle en faveur de la position -5 du cycle isothiazolique.

Cependant l'obtention d'un ion fragment thioalkyle provenant principalement de la position -3 du cycle (tableau III) montre que la coupure au niveau de la liaison exocyclique C—S se fait aussi bien en position -3 qu'en position -5 et il semble donc que la spécificité de ces deux modes pourrait être due à une plus importante localisation de la charge positive sur l'atome de soufre en position -3 que sur le reste de l'ion moléculaire.

TABLEAU III

	(I)				(II)				(III)			
	a	*b*	*c*	*d*	*a*	*b*	*c*	*d*	*a*	*b*	*c*	*d*
$M^{+\cdot}—\dot{S}R_3$...	–	–	23,07	28,9	9	54	27,65	–	16,46	36,5	12,59	–
	28,24	31	–	–	–	–	–	37,56	–	–	–	7,7
$M^{+\cdot}—\dot{S}R_5$...	–	–	14,86	12,3	4,39	–	13,58	–	–	–	6,12	–

La perte du radical mercapto ṠH est par son importance le mode de rupture principal des alkylthio-3.5 cyano-4 isothiazoles; sa mise en évidence est d'ailleurs grandement facilitée par la présence du pic métastable correspondant. L'examen des spectres de masse des produits marqués au deutérium permet d'expliquer les dégradations successives des ions intermédiaires formés selon le schéma suivant :



Ce type d'élimination se rencontre fréquemment dans le cas de thioéthers aromatiques ([3]) qui subissent une expansion de cycle par insertion d'un groupement méthylène dans l'hétérocycle. L'analyse des abondances relatives correspondant à cette élimination (tableau IV) dans le cas de la

TABLEAU IV

Pourcentage exprimé en intensité relative

	(I *a*)	(I *b*)	(I *c*)	(I *d*)
$M^{+\cdot}$—ṠH	29	–	22	10
$M^{+\cdot}$—ṠD	–	24,4	10	19

série I montre que l'atome d'hydrogène éliminé provient des groupements alkyle en position thio-3 et en position thio-5 et cela dans le rapport 2 : 1. Il semble qu'il en soit de même pour l'atome de soufre du fait de la très faible délocalisation des atomes d'hydrogène dans ce type de molécule.

Enfin, l'étude en haute résolution du composé (I *a*) met en évidence l'existence d'un ion fragment résultant de la perte de deux atomes de soufre à partir de l'ion moléculaire.

On retrouve ce type d'élimination dans les autres composés, à partir de l'ion moléculaire, sauf dans le cas où R_3 ou R_5 sont des groupements éthyle ou propyle, auquel cas on observe la perte préalable d'une molécule neutre d'éthylène selon un mécanisme de Me Lafferty.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Les spectres de masse ont été enregistrés sur un spectromètre « AEI MS 9 » avec introduction directe. Les mesures de masse ont été effectuées à une résolution supérieure à 10 000 (vallée à 10 %) en utilisant l'hexafluorotributylamine comme produit de référence.

(*) Séance du 15 mai 1972.

(1) J. C. POITE, J. JULIEN et J. ROGGERO, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).
(2) F. W. LAFFERTY, *Anal. Chem.*, 31, 1959, p. 82.
(3) B. J. MILLARD, *J. Chem. Soc.*, (C), 1969, p. 1231.
(4) T. NAITO, *Tetrahedron*, 24, (20), 1968, p. 6237.
(5) H. BUDZIKIEWICZ, C. DJERASSI et D. H. WILLIAMS, *Interprétation of Mass Spectra of Organic Molecules*, Ed. Holden Day, Inc., 1967, p. 286-290.

Laboratoire
de Structure et Réactivité
en Série hétérocyclique,
associé au C. N. R. S. n° 126,
Université de Provence,
traverse de la Barasse,
13-*Marseille*, 13e,
Bouches-du-Rhône.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les moments électriques de quelques acyl-pyrroles.* Note rectificative (*) de MM. **Daniel Marcel Bertin**, **Michel Farnier** et **Henri Lumbroso**, présentée par M. Paul Laffitte.

Page 463, tableau, 4e ligne, *lire* :

Nitro-4 formyl-2 pyrrole..........	*d*	3,0	6,3	3,28

Page 464, 10e ligne à partir du bas, *lire* :

Pour ce composé on peut évaluer à environ 20 le rapport conformationnel c/t en solution dioxannique.

(*) Séance du 24 mai 1972.

Université de Paris VI,
Laboratoire de Chimie générale,
Tour 55,
11, *quai Saint-Bernard,*
75005 *Paris.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Diffusion de l'oxygène sous irradiation neutronique.* Note (*) de M[lle] **Michèle Boissier**, MM. **Émile Ligeon** et **Jean Tousset**, présentée par M. Louis Néel.

Une pénétration notable de l'oxygène dans le niobium en cours d'irradiation neutronique est mise en évidence. Aucune diffusion n'est constatée dans le nickel. L'analyse de l'oxygène est effectuée par la méthode d'observation des réactions nucléaires.

Les problèmes de diffusion sous irradiation ont déjà donné naissance à de nombreux travaux, en particulier certains auteurs ont remarqué une diffusion anormale du milieu environnant, sous irradiation. Ph. Albert lors du dosage du soufre par irradiation neutronique observe une diffusion du soufre 35 produit par la réaction (*n*, *p*) sur le chlore. Cette diffusion a lieu sur une très grande profondeur dans certains matériaux tels le cuivre, le fer et le nickel et ne semble pas se produire dans le cas du magnésium et de l'aluminium ([1]). Engelmann signale la diffusion du cuivre 61 produit à partir du nickel irradié aux ^{3}He de 15 MeV, dans du silicium jusqu'à une profondeur de 200 μ ([2]). On peut se demander si de telles diffusions sont possibles avec certaines impuretés stables superficielles en particulier l'oxygène. On a pu montrer ([3]) qu'elles ne perturbaient en tout cas pas le dosage de l'oxygène interne par activation aux particules chargées. Cependant J. Verdone et P. Moser ([4]) en irradiant du fer dans l'eau d'un réacteur piscine ont vu apparaître une bande de traînage magnétique qu'il serait possible d'attribuer à une diffusion particulière de l'oxygène.

Nous avons donc entrepris une étude systématique de l'existence, de l'importance et des facteurs propres de la diffusion éventuelle, sous des conditions d'irradiation variées, de l'oxygène à l'intérieur de certaines matrices. Les travaux concernant le fer sont actuellement en cours, nous présentons ci-dessous les premiers résultats relatifs au niobium et au nickel sous irradiation neutronique.

Le but a été de comparer les profils de diffusion de l'oxygène dans des échantillons mis en contact direct avec de l'eau les uns dans un réacteur, les autres hors réacteur. Ces profils sont obtenus en abrasant l'échantillon par un bombardement ionique de forte intensité. L'oxygène est analysé par la méthode d'observation des réactions nucléaires. Bien que la détection de l'oxygène 16 par cette méthode soit possible et fréquemment utilisée (5-6-7-8) nous avons choisi d'employer comme traceur l'oxygène 18 et la réaction ^{18}O (*p*, α) lors de l'analyse (9-10-11). L'utili-

sation de l'oxygène 18 permet d'améliorer la sensibilité en rendant négligeable en particulier l'influence de l'oxydation en cours de manipulations postérieures à l'irradiation et en première approche de l'oxygène originel.

DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL. — Nous avons utilisé l'accélérateur Van de Graaff de 2 MeV du Centre d'Études nucléaires de Grenoble.

Le faisceau monoénergétique de protons incidents d'énergie 600 keV bombarde l'échantillon perpendiculairement à la surface. Les particules α

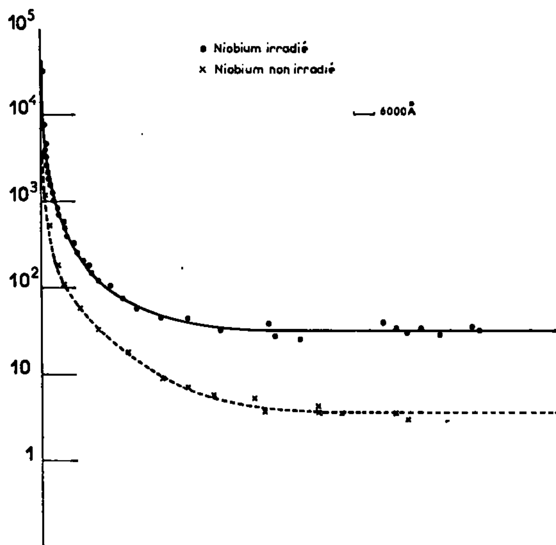


Fig. 1. — Profils de diffusion de l'oxygène dans le niobium.

émises sont détectées par une jonction annulaire sous un angle solide de 0,09 srd. Un écran de « mylar » placé devant le détecteur arrête les protons rétrodiffusés. Sur la chambre de détection est monté un canon à ions permettant les abrasions contrôlées des échantillons [12].

RÉSULTATS. — Nous avons irradié un échantillon de niobium dans une capsule en quartz contenant de l'eau enrichie à 80 % en oxygène 18 sous un flux de $1{,}4.10^{13}$ n.rapides.$cm^{-2}.s^{-1}$ et 7.10^{13} n.thermiques.$cm^{-2}.s^{-1}$ pendant 50 h. L'échantillon témoin est resté dans l'eau enrichie pendant le même temps.

Nous avons tracé les profils de diffusion jusqu'à une profondeur de 15 μ — un palier de concentration est obtenu dès 10 μ (*fig.* 1) — et constaté une augmentation de la teneur en oxygène 18 au cœur même de l'échantillon irradié.

Une comparaison avec un étalon épais de silice a permis d'évaluer la teneur en oxygène 18 au palier. Elle est de l'ordre de 15.10^{-6} atomes

d'oxygène 18 par atomes d'échantillon irradié et 2.10^{-6} pour l'échantillon témoin. Cette dernière teneur est également celle d'un autre échantillon témoin non plongé dans l'eau ni irradié et correspond à la teneur en oxygène naturel de ces échantillons.

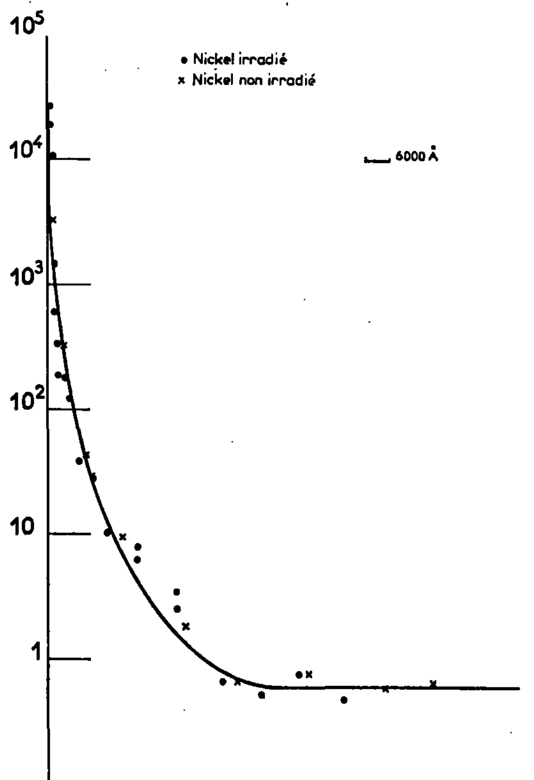


Fig. 2. — Profils de diffusion de l'oxygène dans le nickel.

Par contre, des expériences similaires effectuées avec du nickel (*fig.* 2) ne montrent pas de diffusion de l'oxygène pendant l'irradiation.

Conclusion. — Les résultats obtenus au cours de cette première série d'expériences prouvent sans ambiguïté une diffusion importante de l'oxygène dans le niobium sous irradiation neutronique. L'étude des différents facteurs pouvant influencer cette diffusion : la température, le flux de neutrons, la structure cristalline, etc., est en cours.

(*) Séance du 8 mai 1972.

(1) Ph. Albert et coll., *J. Radioanal. Chem.*, 1, 1968, p. 297-311, 389-396 et 431-441.
(2) C. Engelmann, *Thèse*, Rapport C. E. A. R 4072.
(3) M. Talvat, *Thèse*, Lyon, 1971.
(4) J. Verdone et P. Moser (à paraître).

([5]) G. Amsel et coll., *J. Appl. Phys.*, 39, n° 5, avril 1968; *J. Nucl. Mat.*, 29, 1969, p. 144-153; *Rev. Phys. appl.*, 5, juin 1970, p. 383; *Nucl. Instr. and Methods*, 92, 1971, p. 481-498.

([6]) J. N. Barrandon et coll., *J. Radioanal. Chem.*, 4, 1972, p. 115-126.

([7]) E. Ligeon et coll., Communication to international meeting *Chemical analysis by charged particle Bombardement*, Namur, 1971, Belgique; éd. Larn, Namur.

([8]) L. Mazagol-Faure, *Thèse*, Lyon, 1971.

([9]) D. W. Palmer, *Nucl. Instr. and Methods*, 38, 1965, p. 187-191.

([10]) E. Ligeon et coll., Rapport C. E. A. R 4095.

([11]) G. Amsel et coll., *Analytical chemistry*, 39, n° 14, décembre 1967, p. 1689; *Rev. Phys. appl.*, 3, décembre 1968, p. 373; *Nucl. Instr. and Methods*, 92, 1971, p. 481-488.

([12]) M. Bruel (à paraître).

M. B. et E. L. :
Centre d'Études nucléaires de Grenoble,
Cedex 85, 38-*Grenoble-Gare, Isère;*

J. T. : *Institut de Physique nucléaire,*
Université de Lyon,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne, Rhône.*

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Mécanisme de formation de particules de noir de carbone par décomposition thermique du benzène. Influence des paramètres de la réaction sur la taille des particules formées.* Note (*) de MM. **Gilles Prado** et **Jacques Lahaye**, présentée par M. Maurice Letort.

Les auteurs ont étudié la formation de noir de carbone au cours de la décomposition thermique du benzène dilué dans de l'azote, dans un système à courant gazeux. Leur étude de l'influence des paramètres de la réaction sur la taille des particules confirme le mécanisme, proposé antérieurement, selon lequel des gouttelettes apparaissent comme intermédiaires entre l'hydrocarbure initial et le carbone.

Nous avons étudié le mécanisme de formation de particules de noir de carbone au cours de la décomposition thermique du benzène dans un système à courant gazeux. Nos résultats nous ont conduits à proposer un modèle (1) selon lequel le benzène se transforme en macromolécules dont la fraction molaire, dans la phase gazeuse, croît avec la durée de réaction. Pour une sursaturation donnée, les macromolécules se condensent en fines gouttelettes, précurseurs des particules de carbone.

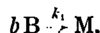
L'influence de la durée de réaction t et de la fraction molaire initiale en benzène $[B]_0$ sur le nombre de particules de noir de carbone formées a fait l'objet d'une Note précédente (2). Nous allons examiner l'influence de ces paramètres, à 1100°C, sur la taille des particules.

Les gouttelettes croissent par chocs avec les macromolécules de la phase gazeuse. Immédiatement après la nucléation, le diamètre arithmétique moyen des gouttelettes atteint, en quelques centièmes de seconde, une valeur de plusieurs centaines d'angströms, taille très certainement supérieure à celle du noyau critique. D'autre part, nous avons vu (2) qu'au cours de cette même période, la sursaturation des macromolécules tombe à une valeur proche de 1. Par conséquent, la vitesse de condensation des macromolécules est supérieure à leur vitesse de formation. C'est donc la réaction de décomposition du benzène en phase gazeuse qui détermine la vitesse de croissance des gouttelettes.

La décomposition thermique du benzène a fait l'objet de nombreux travaux [(3) à (6)] dont les résultats sont souvent en contradiction. Selon les différents auteurs, la réaction serait d'ordre 1, 2 ou une combinaison linéaire des deux $[-(dB/dt) = k_1\,C + k_2\,C^2]$. Nous pensons que ce désaccord provient de l'existence de processus réactionnels simultanés (réactions dans la phase gazeuse et sur les parois du réacteur).

En 1963, Bauer et Aten (4) ont étudié la décomposition du benzène à l'aide d'un tube à onde de choc. Ils ont montré que, pour des durées

de réaction de quelques microsecondes, la réaction est d'ordre 1. Ces auteurs, ainsi que Hou et Palmer ([5]) considèrent que cet ordre correspond à la réaction survenant dans la phase gazeuse, à l'exclusion de toute contribution de nature hétérogène. Si nous admettons que la réaction de formation des macromolécules M, qui détermine la vitesse de croissance des gouttelettes, est d'ordre 1 par rapport au benzène B,



$$b\mathrm{B} \xrightarrow{k_1} \mathrm{M},$$

on peut écrire, pour les macromolécules formées après la nucléation :

$$[\mathrm{M}]_{t^*} = \frac{[\mathrm{B}]_c}{b} \{ 1 - \exp(-k_1\, bt^*) \},$$

avec

[ ], symbole représentant les fractions molaires;

c, indice correspondant au moment où survient la nucléation; $t^* = t - t_c$;

k_1, constante de vitesse de la réaction.

En négligeant les réactions de déshydrogénation survenant durant la formation de macromolécules, la masse moléculaire de la macromolécule M est égale à b fois la masse moléculaire du benzène, d'où, la masse de polymère formé après la nucléation par mole de mélange gazeux :

$$m \{ [\mathrm{M}]_{t^*} \} = 78 [\mathrm{B}]_c \{ 1 - \exp(-k_1\, bt^*) \}.$$

Considérons qu'immédiatement après la nucléation, la totalité des macromolécules se trouve à l'état condensé (la tension de vapeur des macromolécules à la température considérée est faible). Soit ρ la masse volumique des macromolécules M à l'état liquide, V_t le volume des gouttelettes présentes et $\Delta\mathrm{V}_{t^*}$ la variation de ce volume dans l'intervalle de temps compris entre $t^* = 0$ et t^*, il vient alors

$$\Delta\mathrm{V}_{t^*} = \frac{78 [\mathrm{B}]_c}{\rho} \{ 1 - \exp(-k_1\, bt^*) \},$$

$$\mathrm{V}_{t^*} = \mathrm{V}_{t^*_0} + \frac{78}{\rho} [\mathrm{B}]_c \{ 1 - \exp(-k_1\, bt^*) \},$$

$$\mathrm{V}_{t^*_\infty} - \mathrm{V}_{t^*} = \frac{78}{\rho} [\mathrm{B}]_c \exp(-k_1\, bt^*).$$

En rapportant les grandeurs précédentes à un échantillon de 1000 particules et en désignant par D^3 la valeur de $\sum_{i=1}^{i=1000} n_i\, d_i^3$, expression dans laquelle n_i représente le nombre de particules se trouvant dans l'intervalle de diamètre de milieu d_i, la relation précédente devient

$$\mathrm{D}^3_{t^*_\infty} - \mathrm{D}^3_{t^*} = \frac{6 \times 78}{\rho\pi} [\mathrm{B}]_c \exp(-k_1\, bt^*).$$

D'autre part,

$$[B]_c = [B]_0 - b\,[M]_c \qquad (\text{avec } [M]_c \text{ indépendant de } [B]_0 \text{ et de } t^*).$$

Il en résulte que

$$(1) \qquad D_{t_*^*}^3 - D_{t^*}^3 = \frac{468}{\rho\pi}\{[B]_0 - b\,[M]_c\}\exp(-k_1\,bt^*).$$

Deux cas particuliers peuvent se présenter :

Cas 1 : t^* est constant; $[B]_0$ est variable.

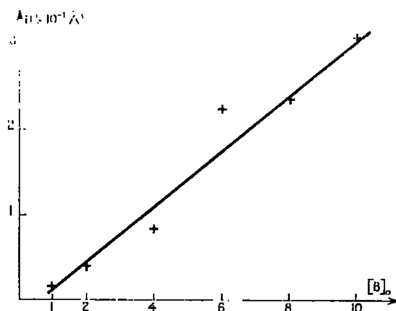


Fig. 1. — Influence de la fraction molaire initiale en benzène (exprimée en %) sur le volume des particules ($t = 0,5$ s).

La relation (1) peut s'écrire

$$D_{t^*}^3 - D_{t^*=0}^3 = \frac{468}{\rho\pi}\{[B]_0 - b\,[M]_c\}\{1 - \exp(-k_1\,bt^*)\}.$$

En changeant l'origine des temps :

$$D_t^3 = D_{t_c}^3 - \frac{468}{\rho\pi}\,b\,[M]_c\,\{1 - \exp(-k_1\,b\,(t - t_c))\} + \frac{468}{\rho\pi}[B]_0\{1 - \exp(-k_1\,b\,(t - t_c))\}.$$

En groupant les termes constants :

$$D_t^3 = a + c\,[B]_0,$$

où a et c sont deux constantes.

Cette relation est vérifiée expérimentalement par les résultats portés sur la courbe de la figure 1 et obtenus en identifiant le diamètre des gouttelettes à celui des particules recueillies.

Cas 2 : $[B]_0$ est constant; t^* est variable.

En changeant l'origine des temps, la relation (1) devient

$$D_{i_\infty}^2 - D_i^2 = K \exp(-k_1 bt) \qquad \text{(avec K constant).}$$

Soit

$$\text{Log}\,\{D_{i_\infty}^2 - D_i^2\} = K - k_1 bt.$$

Cette relation est également vérifiée expérimentalement (*fig.* 2).

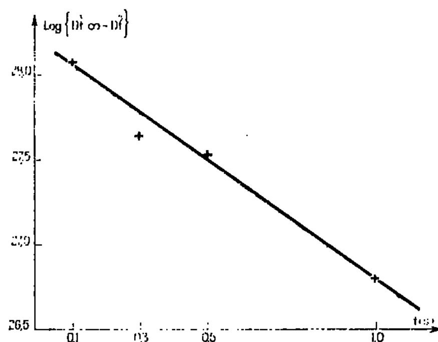


Fig. 2. — Influence du temps de séjour sur le volume des particules ($[B]_0 = 6\ \%$).

(*) Séance du 8 mai 1972.

(1) J. Lahaye, G. Prado et J. B. Donnet, *Carbon black formation by pyrolysis of benzene* (Tenth Biennal Conference on Carbon, Lehigh University 1971, Summary of papers 62, p. 102).
(2) G. Prado et J. Lahaye, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 569.
(3) F. C. Mead et R. E. Burk, *Ind. Eng. Chem.*, 27, 1935, p. 299.
(4) S. H. Bauer et C. F. Aten, *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, p. 1253.
(5) K. C. Hou et H. B. Palmer, *J. Phys. Chim.*, 69 (3), 1965, p. 863.
(6) N. Fujii et T. Asaba, *Nippon Kagaku Zasshi*, 90 (1), 1969, p. 1101.

Centre de Recherches
sur la physicochimie
des Surfaces solides,
21, *avenue du Président-Kennedy,*
68-*Mulhouse, Haut-Rhin.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Quelques effets d'une contrainte électrique variable sur la polarisation de l'interface entre des solutions ioniques non miscibles.* Note (*) de M. Jean Guastalla et Mlle Claire Bertrand, présentée par M. Georges Champetier.

Variations de la polarisation de l'interface entre une solution aqueuse de KCl et une solution dans le nitrobenzène de picrate d'octadécyl-triméthyl-ammonium, sous l'effet d'une différence de potentiel appliquée variable. Changements de polarisation à phase accélérée; localisation d'une « zone de sensibilité »; retour spontané du système isolé à sa polarisation initiale. Inertie de la d. d. p. de polarisation par rapport à la contrainte.

Dans des publications antérieures, nous avons signalé ([1]) les polarisations de l'interface entre certaines solutions ioniques ne contenant pratiquement pas d'ion commun à l'équilibre de partage, par exemple solution dans le nitrobenzène de picrate d'alkyl-triméthyl-ammonium à longue chaîne ($R^+ Pi^-$) et solution aqueuse de K^+Cl^-. Nous avons indiqué que les systèmes de ce type, soumis à une d. d. p. variant très lentement dans le temps en forme de signaux triangulaires, traversaient, en passant assez brutalement d'un état de polarisation interfaciale à l'autre, une phase de conductance différentielle négative, marquée par une portion de courbe en « N » sur l'enregistrement en fonction du temps de l'intensité I du courant qui traverse le système ([2]). On a tenté d'interpréter ces polarisations ([3]).

Nous avons par la suite appliqué aux mêmes systèmes des d. d. p. V_{appl} variant en *signaux rectangulaires*; on peut régler chacune des deux valeurs de V_{appl}, et le temps qui s'écoule entre les commutations. On superpose les trois phases du système dans un récipient cylindrique de 4 cm de diamètre : au bas du récipient, une solution aqueuse (KCl 10^{-3} M + KPi à saturation) est prise en gel (agar-agar) et enrobe l'une des électrodes d'amenée de courant (Ag-AgCl). On place au-dessus du gel une solution dans le nitrobenzène de picrate d'octadécyl-triméthyl-ammonium, 3.10^{-3} M, et, au-dessus de cette solution organique, une solution aqueuse de KCl, 10^{-2} M, dans laquelle baigne la deuxième électrode d'amenée de courant. L'interface entre le gel et la solution organique est très peu polarisable (ion picrate commun). On étudie la polarisation de l'interface entre la solution organique et la solution aqueuse de KCl placée en haut du récipient; des électrodes-sondes débouchant de part et d'autre de l'interface et très près d'elle permettent de suivre les variations du potentiel de polarisation V_{pol}.

Le système présente initialement une f. é. m. propre de l'ordre de + 170 mV, le pôle + étant l'électrode reliée par un gel à la solution organique.

Appliquons au système des d. d. p. variant en créneaux rectangulaires d'assez grande amplitude (écart de 700 ou 800 mV entre les deux d. d. p. appliquées), le rythme des commutations étant lent, une commutation toutes les minutes, par exemple; on constate, sur les enregistrements de V_{pol} ou de l'intensité I en fonction du temps (gauche et droite de la figure 1), que le passage d'un état de polarisation à l'autre se fait par un

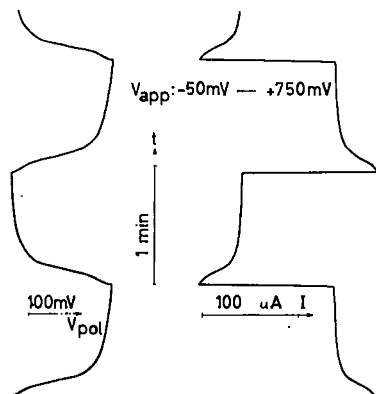


Fig. 1

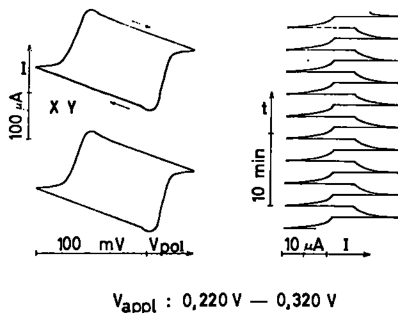


Fig. 2

Fig. 1. — Changements de polarisation à phase accélérée.

Fig. 2. — Détermination de R_Ω.

processus comportant une *phase accélérée* (courbe à inflexion) lorsque les deux valeurs de V_{appl} encadrent un domaine que nous appellerons *zone de polarisabilité maximale* du système ou zone de sensibilité; si les deux valeurs de V_{appl}, conservant le même écart, se trouvent du même côté de la zone de sensibilité, les variations de V_{pol} sont beaucoup moindres, et les inflexions disparaissent.

Plaçons-nous dans le cas où les deux valeurs de V_{appl} encadrent la zone de sensibilité, et enregistrons l'intensité I du courant qui traverse le système en fonction de V_{pol}; nous obtenons des figures limitées par deux parties rectilignes, que le stylet de l'enregistreur trace lentement, peu après chaque commutation (*fig.* 2, *gauche*). Soit R_Ω la résistance ohmique du système; la relation évidente

$$\frac{dI}{dV_{pol}} \text{ (à } V_{appl} \text{ constant)} = -\frac{1}{R_\Omega}$$

rend compte de cette particularité et permet de déterminer R_Ω; on obtient ainsi des valeurs très voisines de celles de la résistance ohmique du système déterminée à partir de la longueur des segments horizontaux de l'enregistrement de I (*fig.* 2, *droite*).

En réduisant la hauteur des créneaux rectangulaires (écart des deux valeurs de V_{appl} de l'ordre de 30 mV par exemple), on peut cerner avec plus de précision la zone de polarisabilité maximale du système. La figure 3 représente des enregistrements en fonction du temps de V_{pol} (*à gauche*)

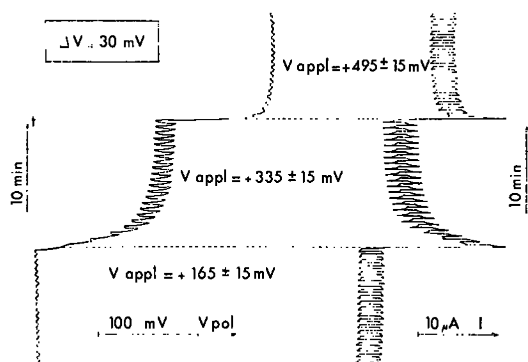
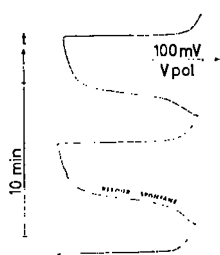


Fig. 3. — Localisation de la zone de sensibilité.



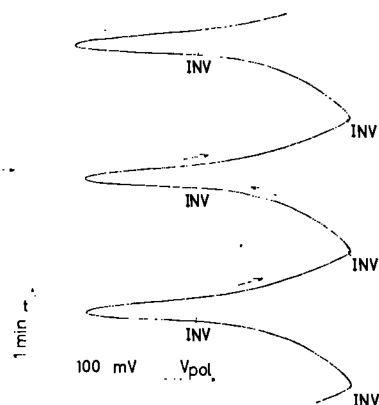


Fig. 4 Fig. 5

Fig. 4. — Retour du système isolé à son état initial.

Fig. 5. — Inertie de la d. d. p. de polarisation.

et de I (*à droite*), effectués dans ces conditions. On constate alors que la zone de sensibilité (environ + 340 mV) est décalée d'environ + 170 mV par rapport à la f. é. m. initiale du système.

Dans son état initial, le système est polarisé *négativement*. Si on le polarise en lui appliquant une d. d. p. positive par rapport à la zone de sensibilité, le système, ensuite isolé, revient spontanément, sans application de contrainte, à un état de polarisation négative, en traversant une phase accélérée de dépolarisation (*fig.* 4). Après une polarisation

fortement négative, le phénomène de retour spontané est beaucoup moins ample et ne comporte pas de phase accélérée.

Reprenons le dispositif permettant d'appliquer des d. d. p. variant en ***signaux triangulaires*** très lents, et encadrons la zone de sensibilité entre les valeurs extrêmes de V_{appl}; l'enregistrement de V_{pol} a la forme de festons, dont les inflexions, marquant des phases accélérées de changement de polarisation, correspondent aux « N » de la courbe des intensités ([4]). Si l'on décale les limites du « balayage » de façon que l'une des inversions s'effectue *pendant que le système traverse une phase accélérée de changement de polarisation*, on constate une « inertie » de la d. d. p. de polarisation; le sens de variation de V_{pol} s'inverse avec un retard de plusieurs secondes sur celui de V_{appl}. Le dépassement de V_{pol} par rapport à sa valeur au moment de l'inversion du sens de balayage peut atteindre une centaine de millivolts (*fig.* 5).

(*) Séance du 24 mai 1972.

([1]) Cl. Gavach, T. Mlodnicka et J. Guastalla, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1196.

([2]) J. Guastalla, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1360; *Nature*, 227, n° 5257, 1970, p. 485.

([3]) Cl. Gavach, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1356.

([4]) Rappelons que dans ce domaine, V_{pol} varie plus vite que V_{appl}.

Département
de Physicochimie colloïdale,
C. N. R. S.,
B. P. n° 5051,
34033 *Montpellier Cedex,*
Hérault.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur l'iodonitrométhane, sa réduction et celle du nitrométhane à l'électrode à gouttes de mercure.*

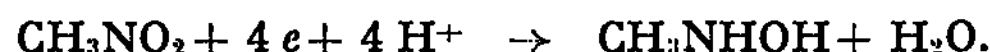
Note (*) de Mlle SUZANNE TRIBALAT et M. MARCEL GRALL, présentée par M. Gaston Charlot.

En suivant la hauteur de la vague de diffusion en fonction du pH lors de la réduction du nitrométhane à l'électrode à gouttes de mercure, nous avons retrouvé le pK_A du nitrométhane ce qui implique la lenteur relative de la réaction de la base sur le proton.

L'iodonitrométhane, dont la préparation est décrite, est électroréductible sur mercure globalement en iodure et nitrométhane. Nous avons tenté une interprétation des polarogrammes en supposant l'existence transitoire du radical libre $CH_2I\dot{N}O_2^-$.

Nous avons précédemment publié nos résultats concernant le comportement de ce composé à une électrode de platine [1] : le nitrométhane n'y est pas électroactif tandis que son dérivé iodé est réductible. L'étude des courbes intensité-potentiel montre que la réduction a lieu avec fixation primaire d'un seul électron, tandis que la coulométrie indique la participation globale de deux électrons. Nous avons supposé la formation intermédiaire du radical libre $CH_2 I\dot{N}O_2^-$, lequel se dismuterait ensuite lentement en iodure et iodonitrométhane.

Puis, nous avons considéré la réduction à l'électrode à gouttes de mercure. Il est connu que, sur cette électrode, le nitrométhane est réduit lentement en méthylhydroxylamine avec consommation de quatre électrons,



$$CH_3NO_2 + 4\,e + 4\,H^+ \rightarrow CH_3NHOH + H_2O.$$

Nous avons bien observé la vague correspondante dont le potentiel de demi-vague dépend très peu du pH ($E_{1/2}$ E. C. S. $\sim -0{,}9$ V en milieu tamponné de pH 6,5 à pH 11) — la réduction ne procède pas directement — mais l'éventuelle seconde vague de réduction de l'hydroxylamine en ion ammonium n'est pas apparue ensuite.

Au moyen de la vague observée, nous avons, tout comme nous l'avions fait avec celle de l'iodonitrométhane, retrouvé le pK_A de l'acide en suivant la décroissance de la vague avec l'augmentation du pH : le courant limite, proportionnel à la concentration de l'acide CH_3NO_2, est pratiquement constant en milieu acide et diminue brusquement au voisinage du pK_A pour tendre vers zéro en milieu très alcalin. Sur la courbe $i_d = f(\text{pH})$, on lit $\text{pH} = pK_A = 10{,}2$ pour

$$i_d = \frac{i_{max}}{2} \qquad \text{puisque} \quad \frac{i_d}{i_{max}} = \frac{(\text{Acide})}{(\text{Acide}) + (\text{Base})}.$$

Le fait de trouver le pH attendu indique que, dans le cas de la réduction du nitrométhane sur mercure, comme dans celui de la réduction de son

dérivé iodé sur platine, il n'y a pas d'effet cinétique dû à une combinaison rapide de la base $CH_2NO_2^-$ avec le proton pour donner l'espèce active CH_3NO_2.

Après d'autres auteurs, nous avons remarqué que la vague de réduction du nitrométhane diminue en fonction du temps, mais nous attribuons cette décroissance, non à un déplacement de l'équilibre de tautomérie « aci » « nitro » ([2]), mais simplement au départ du nitrométhane à l'état gazeux, accéléré par le barbotage d'azote. Nous avons donc évité ce barbotage. Si nous supposons que, dans le cas du nitrométhane aussi, intervient la fixation primaire d'un électron sur l'azote, il est alors logique de supposer que la forme nitro sous laquelle se trouve pratiquement tout le composé est électroactive.

Avant de tracer les polarogrammes de l'iodonitrométhane, nous avons jugé nécessaire de perfectionner notre procédé de préparation de ce dernier dans le but de l'obtenir tout à fait exempt de nitrométhane, celui-ci étant réductible sur mercure :

On ajoute, par portions de 0,1 ml, une solution de soude 9 M au mélange de 0,1 mole d'iode et 0,37 mole de nitrométhane purifié en présence de 150 ml d'eau distillée, en attendant la réapparition de la coloration brune en phase organique après chaque addition — ceci jusqu'à persistance de la coloration dans les deux phases. On introduit ainsi, en 6 h, 20 % de la quantité théorique de soude par rapport à l'iode. Le pH, qui ne doit pas devenir basique, est contrôlé.

La phase organique est séparée, refroidie à 0°, lavée à l'eau et dissoute dans 25 ml de méthanol; on provoque ensuite par addition de 100 ml d'eau, la démixion de l'iodométhane sous forme de gouttes d'une huile jaune lacrymogène. Cette huile est lavée deux fois par une solution aqueuse à 10 % de méthanol, puis à l'eau pure. Elle a tendance à se décomposer, aussi tout le traitement de lavage est effectué vers 0°.

Par titrage acidimétrique ([1]), nous avons trouvé que la solubilité de l'iodonitrométhane dans l'eau est 5.10^{-2} M/l.

Réduction de l'iodonitrométhane sur mercure. — Nous avons d'abord constaté que le mercure réduit chimiquement CH_2INO_2 à pH $\leq$ 7,5 avec formation d'iodure mercureux. Après 2 h 30 mn d'agitation sur nappe de mercure, d'après les titrages de CH_3NO_2 et CH_2INO_2, une solution 5.10^{-3} M d'iodonitrométhane en milieu tampon acétique est plus qu'à demi-réduite vraisemblablement suivant :



$$2CH_2INO_2 + 3Hg + 2H^+ \rightleftharpoons 2CH_3NO_2 + Hg_2I_2 + Hg(II) \text{ complexé.}$$

En milieu acide, il faut donc procéder à une polarographie rapide. Cette dernière technique a dû finalement être toujours utilisée, les courbes tracées en polarographie classique étant inexploitables.

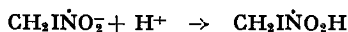
Les polarogrammes, de pH 7 à 11, présentent quatre vagues; la troisième, dont la hauteur diminue en milieu alcalin au-dessus de pH 9, est celle de la réduction du nitrométhane. Ce dernier n'étant pas présent dans la solution, il faut admettre qu'il est apparu à l'électrode par une réaction chimique ou électrochimique.

Tentons une interprétation qualitative des polarogrammes : la première vague ($E_{1/2} \sim -0,1$ V) serait due, comme à l'électrode de platine, à la réduction de l'iodonitrométhane (nitro) en radical libre :



$$(1) \qquad CH_2INO_2 + e \rightarrow CH_2I\dot{N}O_2^-$$

et la seconde ($E_{1/2} \sim -0,4$ V) à la réduction de l'acide correspondant au radical plutôt qu'à celle du radical lui-même :



$$CH_2I\dot{N}O_2^- + H^+ \rightarrow CH_2I\dot{N}O_2H$$

rapide suivie de



$$(2) \qquad CH_2I\dot{N}O_2H + e \rightarrow CH_3NO_2 + I^-.$$

Cette seconde réaction assurerait la production du nitrométhane par voie électrochimique. La hauteur de la troisième vague devrait donc être au plus égale à quatre fois celle de la seconde. Des complications apparaissent si on regarde les choses de plus près : il semble logique de supposer que la réaction (2) engendre l'aciforme du nitrométhane. Celle-ci doit ensuite ou bien se transformer rapidement en forme nitro — ce qui semble incompatible avec l'absence d'effet cinétique constaté lors de notre détermination polarographique du pK_A du nitrométhane si on admet une catalyse basique pour la tautomérisation au moins de pH 7 à pH 11, ou bien se réduire comme la forme nitro à peu près au même potentiel, sans avoir le temps de perdre son proton pour donner la base non électroactive.

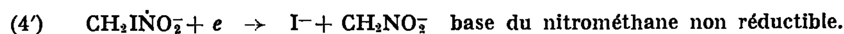
Après la vague du nitrométhane apparaît une quatrième vague dont la hauteur, faible vers pH 7, croît avec le pH pour tendre vers une valeur constante en milieu alcalin (pH 10). Elle correspondrait à la réduction de la base de l'iodonitrométhane en radical :



$$(4) \qquad CHINO_2^- + e + H^+ \rightarrow CH_2I\dot{N}O_2^-$$

($E_{1/2} \sim -1,2$ à $-1,3$ V, semble finalement dépendre peu du pH ; peut-être y aurait-il formation intermédiaire du radical dinégatif).

Étant donné le pH, l'action du radical base sur le proton pour donner l'acide actif en (2) n'interviendrait pas. La réduction de ce radical aurait lieu en même temps que celle de la base $CHINO_2^-$ sur la quatrième vague suivant



$$(4') \qquad CH_2I\dot{N}O_2^- + e \rightarrow I^- + CH_2NO_2^- \quad \text{base du nitrométhane non réductible.}$$

La somme des première, seconde et quatrième vagues devrait correspondre à deux électrons par $CH_2INO_2 + CHINO_2^-$, la quatrième vague demeurant seule lorsque le pH est suffisamment supérieur au pK_A de CH_2INO_2 que nous avons trouvé égal à 7,4 [1]. Cette quatrième vague ne devrait pas apparaître avant $pH = pK_A - 1$ et devrait atteindre son ampleur maximale pour $pH = pK_A + 1$ (ceci à 10 % près). En

fait, elle semble tarder un peu à atteindre son plein développement quand le pH croît, tandis que, parallèlement, les deux premières vagues tardent à disparaître. Ceci pourrait être dû à l'intervention d'un certain effet cinétique de formation de l'iodonitrométhane actif à partir de sa base et du proton, lequel irait s'atténuant quand la basicité croît [cet effet n'a pas été observé avec l'électrode de platine au moyen de laquelle nous avions bien retrouvé le pK_A de l'iodonitrométhane ([1])].

En milieu tampon ammoniacal, nous avons effectué une coulométrie de l'iodonitrométhane, présent à pH 9,2 sous forme basique, à $E = -0{,}750$ V E. C. S., sur la deuxième vague, encore visible par rapport à la quatrième vague, alors qu'en l'absence de tout effet cinétique elle ne devrait plus l'être à ce pH.

D'après les analyses, nous pouvons conclure à la réduction quantitative de la base $CHINO_2^-$ par l'intermédiaire de l'acide, avec mise en jeu de deux électrons et formation de nitrométhane et d'iodure. La réduction chimique a donc été négligeable et les deux premières vagues concernent bien le composé étudié.

Ce travail ayant dû être interrompu, nous n'avons pu tenter la coulométrie sur la quatrième vague, en milieu assez alcalin pour que les vagues précédentes aient disparu; mais nous avons tout lieu de craindre qu'il faille la réaliser en milieu si alcalin que la base de l'iodonitrométhane comme celle du nitrométhane, se décomposerait alors.

Une interprétation plus quantitative des polarogrammes ne nous paraît pas possible étant donné « la mauvaise qualité » des deux premières vagues dont la hauteur relative ne varie pas régulièrement de pH 7 à 11. A pH 2,7, ces deux vagues sont sensiblement égales, ce qui est conforme au schéma proposé.

Indiquons, en terminant, que nous avions essayé de mettre indirectement en évidence la formation intermédiaire du radical $CH_2I\dot{N}O_2^-$ en réalisant une électrolyse de l'iodonitrométhane sur platine en présence d'acrylonitrile, mais il n'y avait pas eu apparition visible de polymère.

(*) Séance du 15 mai 1972.

([1]) S. Tribalat et M. Grall, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 83.
([2]) F. Petru, *Coll. Cze. Chem. Comm.*, 12, 1947, p. 620.

Laboratoire de Chimie Physique,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75005 *Paris.*

SPECTROCHIMIE. — *Spectre d'absorption du monoiodure d'étain entre* 2 300 *et* 2 600 Å. Note (*) de MM. **Diodoro Iacocca**, **André Chatalic** et **Guy Pannetier**, présentée par M. Paul Laffitte.

De nouvelles bandes sont photographiées dans l'ultraviolet lointain, après photolyse par éclair du tétraiodure d'étain. Elles sont attribuées au monoiodure d'étain et se classent en plusieurs systèmes. Leur état inférieur est le composant $X\,^2\Pi_{1/2}$ de l'état fondamental de la molécule, ou plus rarement $X^2\,\Pi_{3/2}$. La nature des états supérieurs n'est pas déterminée.

Le spectre d'absorption du monoiodure d'étain, obtenu par photolyse-éclair de SnI_4, a été analysé par Oldershaw et Robinson (1). Les nombreuses bandes observées entre 3 000 et 3 200 Å se classent en un seul système $C\,^2\Sigma^+ - X\,^2\Pi_{1/2}$. Les transitions à partir du composant $X^2\,\Pi_{3/2}$ de l'état fondamental ne sont pas observées. Le spectre d'émission a été étudié par Murthy et Haranath (2). Ils photographient uniquement le système visible $A\,^2\Sigma^+ - X\,^2\Pi_{1/2}$. Les valeurs de la constante vibrationnelle ω''_e de l'état fondamental déduites de ces analyses sont respectivement 199 et 201,6 cm^{-1}.

Les spectres d'absorption de nombreux monohalogénures du IVe groupe B viennent d'être étendus au dessous de 2 500 Å par Oldershaw et Robinson (3). Nous découvrons nous mêmes le spectre du monoiodure de germanium dans cette région (4). Nous décrivons ici celui du monoiodure d'étain.

Obtention du spectre. — Les radicaux SnI sont produits par photolyse-éclair des vapeurs du tétraiodure d'étain diluées par de l'hélium. L'appareil est décrit dans une Note antérieure (5). Nous photographions le spectre à l'aide d'un spectrographe ayant une dispersion inverse de 7,5 Å/mm à 2 400 Å, sur plaques « Ilford Q 2 ». Le continuum d'absorption du tétraiodure non photolysé est intense au dessous de 2 500 Å, et nous devons répéter une quinzaine d'éclairs pour une même pose.

Les meilleurs résultats sont obtenus dans les conditions expérimentales suivantes :

— pression de SnI_4 : la tension de vapeur du tétraiodure à 90°C;

— pression d'hélium : 10 Torr;

— énergie de l'éclair photolytique : 1800 J;

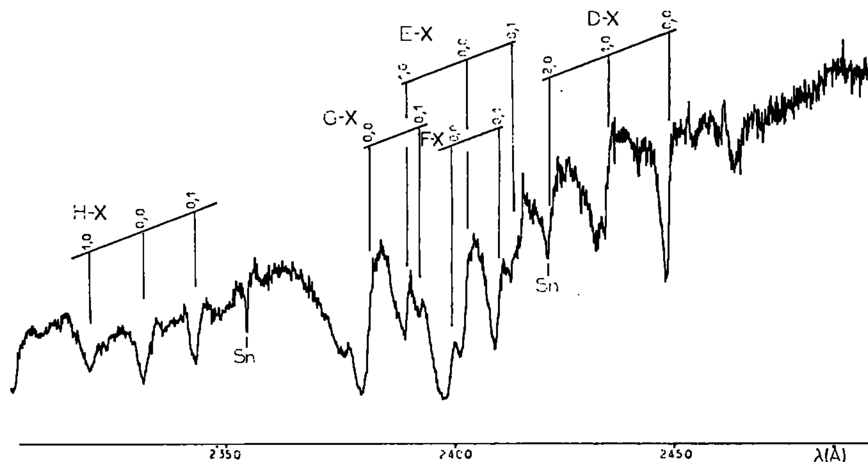
— retard entre les deux éclairs : 60 µs.

Le spectre comprend :

— des raies d'absorption de l'étain, à partir du niveau fondamental X ^2P, et aussi à partir du niveau excité ^1D;

— le sous-système C $^2\Sigma^+$ — X $^2\Pi_{1/2}$ du monoiodure d'étain, déjà décrit par Oldershaw et Robinson (1);

— de nouvelles bandes dégradées vers le violet, situées au-dessous de 2 600 Å; elles sont diffuses, et nous ne les mesurons qu'à 5 cm^{-1} près sur l'enregistrement microdensitométrique (*fig.*).



Enregistrement microdensitométrique des nouvelles bandes du monoiodure d'étain.

Analyse vibrationnelle. — Par analogie avec les spectres des autres monohalogénures du IVe groupe B, nous pensons que ces nouvelles bandes doivent être attribuées au monoiodure d'étain. Elles évoluent d'ailleurs dans le temps comme le système C—X, et lorsque nous pouvons déterminer la fréquence vibrationnelle de l'état inférieur des transitions, nous trouvons une valeur proche de celle de l'état fondamental de SnI, $\omega_e'' = 199$ cm^{-1}.

Nous observons la plupart des bandes entre 2 470 et 2 350 Å. Nous pouvons le plus souvent associer une bande intense à une autre plus faible située vers les grandes longueurs d'onde à 199 cm^{-1} environ. Par contre il n'est pas possible de les classer en un seul système : nous en trouvons quatre, chacun ayant un nombre réduit de bandes (tableau). Il est possible que les états supérieurs soient fortement perturbés, et ils pourraient ne pas être tous différents. Avec cette interprétation, les constantes de l'état D sont :

$$T_e \simeq 40\,775 \text{ cm}^{-1}, \qquad \omega_e \sim 244 \text{ cm}^{-1}$$

et celles de l'état E :

$$T_e \simeq 41\,596 \text{ cm}^{-1}, \qquad \omega_e \simeq 221 \text{ cm}^{-1}.$$

TABLEAU

Longueurs d'onde et nombres d'onde des têtes de bandes du monoiodure d'étain au-dessous de 2 600 Å

Classification		λ (Å)	ν (cm⁻¹)
E ou F—$X_{3/2}$	0,1	2 577,2	38 790
E ou F—$X_{3/2}$	0,0	2 564,4	38 984
H—$X_{3/2}$	0,1	2 511	39 813 (*)
H—$X_{3/2}$	0,0	2 498,5	40 012 (*)
H—$X_{3/2}$	1,0	2 485,5	40 221 (*)
		2 473,8	40 411
		2 465,5	40 547 (*)
D—X	0,0	2 450,4	40 797
D—X	1,0	2 436	41 038
		2 423	41 259
D—X	2,0	2 422	41 276
E—X	0,1	2 413,9	41 414
F—X	0,1	2 410,5	41 473
E—X	0,0	2 402,7	41 607
F—X	0,0	2 399,2	41 668
G—X	0,1	2 392,2	41 790
E—X	1,0	2 390,0	41 828
G—X	0,0	2 381,9	41 970
H—X	0,1	2 343,5	42 658 (*)
H—X	0,0	2 332,8	42 854 (*)
H—X	1,0	2 321,7	43 059 (*)

(*) Bandes mesurées au maximum d'absorption.

Vers l'extrémité violette du spectre, nous observons un autre système entre 2 320 et 2 350 Å. Les bandes ont l'aspect de raies, ce qui indique que les fréquences vibrationnelles des deux états sont peu différentes; nous les mesurons au maximum d'absorption. La bande la plus intense se trouve entre les deux autres, et nous la choisissons comme (0, 0). Les constantes de l'état supérieur sont alors :

$$T_e \simeq 42\,851 \text{ cm}^{-1}, \qquad \omega_e \sim 205 \text{ cm}^{-1}.$$

D'autres bandes apparaissent entre 2 480 et 2 000 Å lorsque nous laissons la température du four s'élever au-dessus de 90°C. Nous pensons qu'elles appartiennent à des transitions dont l'état inférieur est X $^2\Pi_{3/2}$. Le dédoublement de spin A de l'état fondamental X $^2\Pi$ du monoiodure d'étain n'est pas connu, mais il doit être d'après Howell voisin de 2 600 cm⁻¹ ([6]). Celui de l'état supérieur est nul pour un état $^2\Sigma$ et doit être peu important dans le cas d'un état $^2\Pi$ ou $^2\Delta$, comme pour les autres monohalogénures d'étain. Ceci nous conduit à attribuer les bandes situées le plus vers le rouge au système E—X ou F—X, et les autres au système H—X. Cependant,

nous ne pouvons pas donner une valeur certaine de A, puisque nous ne connaissons pas la nature des états supérieurs.

(*) Séance du 24 mai 1972.

(1) G. A. Oldershaw et K. Robinson, *Trans. Faraday Soc.*, 64, 1968, p. 616.
(2) A. A. Murthy et P. B. V. Haranath, *Curr. Sci.*, 38, 1969, p. 211.
(3) G. A. Oldershaw et K. Robinson, *Trans. Faraday Soc.*, 67, 1971, p. 2499.
(4) A. Chatalic, D. Iacocca et G. Pannetier, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1784.
(5) N. Danon, A. Chatalic, P. Deschamps et G. Pannetier, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1249.
(6) H. G. Howell, *Proc. Phys. Soc.*, 57, 1945, p. 37.

Laboratoire de Cinétique chimique,
Université de Paris VI,
E. R. A. au C. N. R. S. n° 24,
1, *rue Guy-de-la-Brosse,*
75005 *Paris.*

CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE. — *Méthode couplant l'inversion du sens du gaz et la programmation de température durant l'inversion.* Note (*) de MM. **Khelifa Abdeddaïm** et **Jean-Maurice Vergnaud**, présentée par M. Gaston Charlot.

Une méthode nouvelle de chromatographie est présentée, qui couple les deux méthodes connues : la chromatographie avec inversion du sens du gaz vecteur (« backflushing »), et la chromatographie avec programmation de température. La chromatographie est réalisée de façon isotherme lorsque le sens du gaz vecteur est direct. Au moment où le sens du gaz vecteur est inversé, l'élévation linéaire de la température est démarrée. Une théorie de la propagation du soluté est élaborée dans ce cas particulier. Les valeurs des temps de rétention obtenues par le calcul sont en bon accord avec les valeurs expérimentales.

La chromatographie avec inversion du sens du gaz vecteur (« backflushing ») se révèle particulièrement attrayante lorsque l'on doit analyser un soluté peu volatil situé dans un mélange de solutés très volatils [(1), (2)]. En effet, avec cette méthode, on fait éluer les solutés volatils avec le sens direct du gaz vecteur, et à une température suffisamment basse pour permettre une bonne séparation; le soluté peu volatil pénètre donc peu profondément à l'intérieur de la colonne, et lorsque l'on inverse le sens du gaz vecteur, ce soluté ayant un chemin réduit à parcourir en sens inverse pourra sortir de la colonne avec un temps de rétention très court.

Avec la méthode que nous proposons, l'élution des solutés avec le sens direct du gaz vecteur est réalisé de façon isotherme; puis, dès l'instant où l'on inverse le sens du gaz vecteur, on élève la température de la colonne avec une vitesse constante.

La vitesse linéaire du soluté est définie par

$$\frac{dx}{dt} = \mathrm{U}_x \, \mathrm{R}_f, \tag{1}$$

dans laquelle U_x est la vitesse linéaire de propagation du gaz vecteur à l'abcisse x et R_f est le facteur de rétention du soluté.

Propagation isotherme avec le sens direct du gaz vecteur. — En chromatographie isotherme, R_f est constant pour un couple soluté-solvant déterminé, et le temps nécessaire au soluté pour parcourir la portion de la colonne comprise entre les abscisses x_1 et x_2 est donnée par l'intégrale de l'équation (1) :

$$t = \frac{1}{\mathrm{R}_f} \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{\mathrm{U}_x}. \tag{2}$$

En formulant les hypothèses habituelles, à savoir que le gaz vecteur se comporte comme un gaz parfait, et que sa propagation obéit à la loi de Darcy, la vitesse linéaire U_x du gaz vecteur est à l'abscisse x :

$$U_x = U_s P_s \left[P_e^2 - \frac{x}{L}(P_e^2 - P_s^2) \right]^{-1/2}, \tag{3}$$

P_e étant la pression du gaz vecteur à l'entrée de la colonne, P_s et U_s étant la pression et la vitesse linéaire du gaz à la sortie de la colonne de longueur L.

En intégrant l'intégrale (2) entre les bornes O et L, on obtient le temps de rétention t_r du soluté :

$$t_r = \frac{2}{3} \frac{L}{R_f U_s P_s} \frac{P_e^3 - P_s^3}{P_e^2 - P_s^2}. \tag{4}$$

Le temps t_{bf} nécessaire au soluté pour parcourir l'abscisse x est obtenu en choisissant les bornes d'intégration O et x :

$$t_{bf} = \frac{2}{3} \frac{L}{R_f U_s P_s} \frac{P_e^3 - \left[P_e^2 - \frac{x}{L}(P_e^2 - P_s^2) \right]^{3/2}}{P_e^2 - P_s^2}. \tag{5}$$

Propagation isotherme avec le sens du gaz vecteur. — Lorsque l'on inverse le sens du gaz vecteur, en appliquant à la nouvelle entrée de la colonne une pression égale à P_e, le temps t'_r nécessaire pour que le soluté parcourt la longueur x en sens inverse est

$$t'_r = \frac{2}{3} \frac{L}{R_f U_s P_s} \frac{\left[P_s^2 + \frac{x}{L}(P_e^2 - P_s^2) \right]^{3/2} - P_s^3}{P_e^2 - P_s^2}. \tag{6}$$

Propagation avec programmation de température lorsque le sens du gaz vecteur est inverse. — La vitesse b de l'élévation de la température T est constante, et égale en tout point de la colonne.

Au temps t, la température est alors :

$$T = T_0 + bt, \tag{7}$$

T_0 étant la valeur de la température de la chromatographie isotherme à l'instant où l'on inverse le sens du gaz vecteur.

En tenant compte des relations (3) et (7), l'équation (1) peut se mettre sous la forme

$$\frac{1}{b} \int_{T_0}^{T_r} R_f \, dT = \frac{1}{U_s P_s} \int_{x-L}^{L} \left[P_e^2 - \frac{x}{L}(P_e^2 - P_s^2) \right]^{1/2} dx. \tag{8}$$

L'équation (8), dans laquelle R_f est une fonction de la température, permet de calculer la valeur de la température de rétention T_r du soluté.

La relation (7) permet ensuite aisément de calculer le temps t''_r nécessaire pour que le soluté parcourt la longueur x de la colonne du sens inverse et avec la programmation de la température.

$$t''_r = \frac{T_r - T_0}{b}. \qquad (9)$$

Partie expérimentale :

Longueur de la colonne : 2 m.

Phase stationnaire : squalane (10 %) sur « chromosorb PAW » 60-80 mesh.

Gaz vecteur :

Hydrogène. $P_e = 2{,}12$ atm; $P_s = 1{,}58$ atm; $U_s = 6{,}55$ cm/s; tg $v = 36$ s à 80°C.

Soluté : n-décane.

Température de la chromatographie isotherme : $T_0 = 80°$ C.

Nous avons choisi : $t_{bf} = 1125$ s, soit le quart de t_r à 80°C; les équations (4) et (5) nous ont permis de calculer : $x = 0{,}233$ L.

La loi de variation de R_f du n-décane avec la température, a été déterminée par chromatographie avec la même colonne :

Tableau I

Variation de R_f avec T

T (°C)	80	90	100	110	120
10^3 R_f	8	12	16,4	22	29

La température de rétention T_r a été mesurée avec un thermocouple placé contre la colonne.

La vitesse d'élévation de la température a été déterminée expérimentalement, car elle est différente de la vitesse affichée sur le programme.

La température de rétention a été calculée en réalisant l'intégration graphique de l'équation (8) et en utilisant la loi de variation expérimentale de R_f avec la température (tableau I).

On a calculé les valeurs du temps de rétention t'_r en chromatographie isotherme avec l'équation (6) et du temps t''_r obtenu en chromatographie à température programmée avec l'équation (9).

Les différentes valeurs, expérimentales et calculées, sont regroupées dans le tableau II, les temps étant exprimés en secondes et les températures en degrés Celsius.

Tableau II

Température et temps de rétention

b mesuré (°C/mn)	T_r		t''_r	
	mesuré	calculé	mesuré	calculé
0	80	80	984	940
1,94	99	100	662	618
2,54	104	103	592	566
2,86	105	105	546	545
3,26	108	106,5	507	515

On constate ainsi que la théorie proposée permet de calculer les valeurs des temps de rétention avec une erreur relative inférieure à 5 %. D'autre part, on peut apprécier le gain de temps permis par le couplage de la programmation de température à la chromatographie avec inversion du sens du gaz vecteur.

(*) Séance du 24 mai 1972.
(1) J.-M. VERGNAUD, *Journal of Chromatography*, 19, 1965, p. 495.
(2) K. ABDEDDAÏM et J.-M. VERGNAUD, *Chimie analytique*, 52, n° 10, 1970, p. 1103.

K. A. : *Département de Chimie,*
Faculté des Sciences,
2, *rue Didouche-Mourad,*
Alger,
Algérie;
J.-M. V. : *U. E. R. de Sciences,*
23, *rue du Docteur-Paul-Michelon,*
42-*Saint-Étienne,*
Loire.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude des films de passivation formés sur les aciers inoxydables dans les solutions de chlorure de magnésium.* Note (*) de MM. **Manuel Da Cunha Belo**, **Gilles Revel** et Mme **Danièle Colin**, présentée par M. Georges Chaudron.

Il est maintenant bien établi que la corrosion sous tension des aciers inoxydables, exposés aux solutions concentrées bouillantes de chlorure de magnésium, est intimement liée à la formation d'un film de passivation à la surface des aciers [(1), (2), (3)] : cependant le rôle de ce film dans le processus de la fissuration de ces alliages est encore controversé.

Ceci est en particulier dû au fait que malgré le nombre très important de travaux consacrés à l'étude de la corrosion fissurante des aciers, on possède peu d'informations sur la nature et la composition chimique des films de passivation formés dans le $MgCl_2$ bouillant.

Nous avons étudié par diffraction électronique la nature des pellicules formées après séjour de 24 h dans le $MgCl_2$ bouillant à 148°C. Ce temps d'exposition est suffisant pour conduire à la formation d'un film passif. Le calcul des paramètres réticulaires relatifs aux anneaux obtenus sur le diagramme de diffraction électronique permet d'identifier une succession de raies appartenant toutes à un oxyde du type spinelle (*fig.* 1). On peut à ce stade du développement du film exclure un enrichissement particulier en chrome ou en nickel, la présence de composés tels que NiO ou Cr_2O_3 n'étant pas décelée sur les diagrammes de diffraction.

Une étude plus précise par rayons X effectuée sur des alliages du type Z 2 CN 18-10 montre que la valeur du paramètre de l'oxyde est inférieure à celle de la magnétite et que l'oxyde formé serait de la forme



$$[Fe^{II}_{x}\,Ni^{II}_{1-x}\,Fe^{III}_{y}\,Cr^{III}_{2-y}]\,O_4.$$

Pour la plupart des aciers sensibles à la corrosion sous contrainte, le processus d'initiation peut se produire et la fissuration se développer alors que les films d'oxyde sont encore très minces. Pour certains aciers moins sensibles, la période nécessaire à la formation des fissures peut devenir très longue et la fissuration des alliages a lieu en présence d'un film très épais qui semble amorphe.

Nous avons essayé d'obtenir des renseignements complémentaires sur la composition chimique par le dosage de l'oxygène et du chlore contenu dans les films de passivation. Il est en effet important de connaître la participation de ces deux éléments à la formation des films de surface.

Nous avons dosé l'oxygène et le chlore par activation. Pour l'oxygène nous avons utilisé la réaction nucléaire $^{16}_{8}O\ (t, n)\ ^{18}_{9}F^*$ ($t = 110$ mn) en irradiant nos échantillons dans un faisceau de tritons accélérés dans un Van de Graaff à une énergie de 2 MeV (4).

Il est ainsi possible de doser, sans séparation chimique, de très faibles teneurs en oxygène présent à la surface d'échantillons métalliques (5).

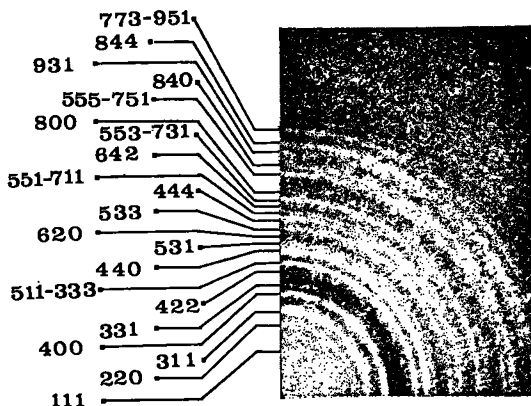


Fig. 1. — Diagramme de diffraction électronique réalisé sur un film de passivation formé par séjour de 24 h dans le $MgCl_2$ à 148°C, d'un acier à 18 % Cr-12 % Ni.

Le diagramme de la figure 2 montre l'influence du temps d'exposition au chlorure de magnésium sur la quantité d'oxygène contenu dans le film. Le changement de cinétique important dans le processus d'oxydation constaté sur la courbe coïncide avec l'anoblissement du potentiel des aciers inoxydables et, dans le cas des alliages sensibles à la corrosion fissurante, avec le développement des fissures.

Pour le dosage du chlore nous avons utilisé la réaction $^{37}_{17}Cl\ (n, \gamma)^{38}_{17}Cl^*$ (T = 37,3 mn) produite par irradiation dans un réacteur nucléaire. Le chlore est dosé dans la solution de décapage des échantillons, après séparation chimique sur résine échangeuse d'ions et précipitation sous forme de chlorure d'argent.

Après 1000 h d'immersion dans le $MgCl_2$ bouillant les teneurs en chlore trouvées à la surface des échantillons ne dépassent pas 1 $\mu g/cm^2$. Le dosage du chlore sur des échantillons étalon non exposés au $MgCl_2$ donne des valeurs de l'ordre de 0,1 $\mu g/cm^2$.

L'analyse par activation confirme les résultats obtenus par diffraction électronique sur la nature des films très minces formés dans le chlorure de magnésium et dont nous avons pu comparer la structure à celle d'un oxyde du type spinelle. Elle précise la nature d'oxyde des films plus épais.

L'ensemble de nos résultats montre qu'il est possible de caractériser les films de passivation formés dans le $MgCl_2$ bouillant et de leur attribuer un rôle important dans le mécanisme de la fissuration des aciers.

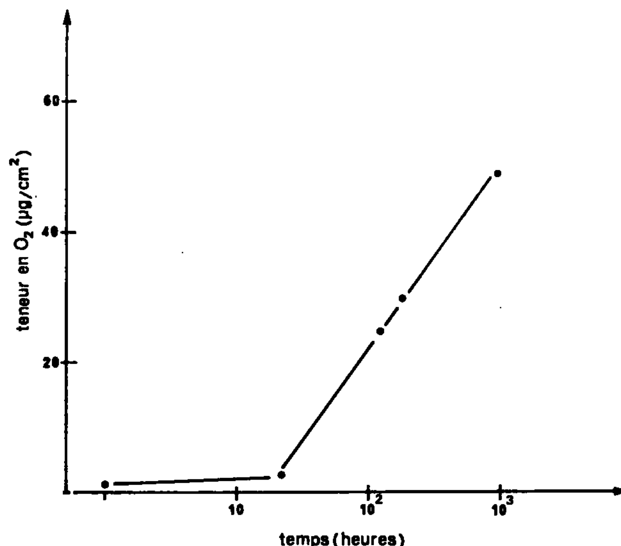


Fig. 2. — Influence du temps d'exposition au $MgCl_2$ (142°C) sur la quantité d'oxygène contenu dans le film de passivation (acier du type Z-2-CN 18-10).

D'autres études ayant montré que l'existence de trajets de dissolution préférentielle dans l'austénite est une condition nécessaire à la propagation des fissures [(6), (7)], on peut penser que ces trajets sensibles peuvent créer au niveau du film de passivation les modifications physicochimiques responsables de l'initiation de la corrosion fissurante.

(*) Séance du 8 mai 1972.

(1) D. A. VERMILYEA, *Proceedings of Conference on Fondamental Aspects of Stress Corrosion Craeking*, p. 15 (the Ohio State University, 1967), édité par la N. A. C. E.

(2) J. MONTUELLE, M. DA CUNHA BELO, PH. BERGE et D. COLIN, Rapport EURAEC n° 2064, édité par la Communauté Européenne de l'Énergie Atomique, 1969.

(3) J. A. DAVIS et B. E. WILDE, *J. Eleetrochem. Soc.*, 117, 1970, p. 1348.

(4) Ces irradiations ont été effectuées au Centre de Recherches nucléaires de Strasbourg-Cronenbourg avec l'assistance de Mme I. Linck du Laboratoire des Basses énergies.

(5) J. N. BARRANDON et PH. ALBERT, *Rev. Phys. appl.*, 3, 1968, p. 111.

(6) M. DA CUNHA BELO, J. MONTUELLE et G. CHAUDRON, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1098.

(7) D. VAN ROOYEN, *First International Congress on Metallic Corrosion*, Butterworths, Londres, 1962, p. 319.

Centre d'Études de Chimie métallurgique du C. N. R. S., 15, rue Georges-Urbain, 94-Vitry, Val-de-Marne.

PHYSIQUE DES MÉTAUX. — *Influence de l'oxydation thermique de l'aluminium sur le frottement lubrifié de l'acier contre l'aluminium.* Note (*) de MM. **Jean Blouet** et **Robert Courtel**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

On a étudié le frottement lubrifié d'une bille d'acier sur de l'aluminium commercial, oxydé à l'air dans des conditions contrôlées. On a montré qu'un certain degré critique d'oxydation est nécessaire pour qu'on puisse observer l'existence de trois phases sur le graphe indiquant les variations de la force de frottement en fonction du temps. Dans cet état d'oxydation critique, on constate que le coefficient de frottement lors du premier passage présente une valeur minimale.

On a étudié expérimentalement le frottement d'une sphère d'acier, préalablement chargée, contre une surface plane d'aluminium polycristallin recuit et oxydé. La lubrification était assurée par de l'huile de vaseline surraffinée. Dans une Note précédente ([1]), on a montré que dans le cas le plus général, il existait trois phases sur le graphe indiquant les variations de la force de frottement en fonction du temps, et que les durées respectives de ces phases, qui traduisent les transformations et endommagements subis par le plan d'aluminium lors des passages répétés du frotteur, dépendent essentiellement de l'état d'oxydation du plan d'aluminium. C'est ce dernier point qui est approfondi ici.

Les échantillons d'aluminium (1) (de pureté 99,85) sont polis électrolytiquement, puis oxydés à l'air par chauffage dans un four. Après traitement, la pièce, retirée du four, est refroidie à l'air ambiant. Le tableau indique les conditions de traitement des éprouvettes.

N° de l'échantillon	Température du four (°C)	Temps de maintien dans le four
1	–	0
2	300	20 h
3	600	1
4	600	1 h 30 mn
5	600	2 h
6	600	3
7	600	5
8	600	20

L'échantillon n° 1, recuit 30 mn à 600°C avant polissage électrolytique est essayé sans passage dans le four. Les conditions du frottement sont

les mêmes pour tous les échantillons : les frotteurs sont des billes de 5 mm de diamètre en acier à roulement, les charges sont de 5 N, 40 N, la vitesse de glissement est de 240 mm/mn.

Les courbes indiquant la valeur du coefficient de frottement en fonction du nombre de passages sont reproduites (*fig.* 1). Elles s'interprètent comme suit. Dans le cas des échantillons nos 1, 2, 3 et 4, il y a destruction de la

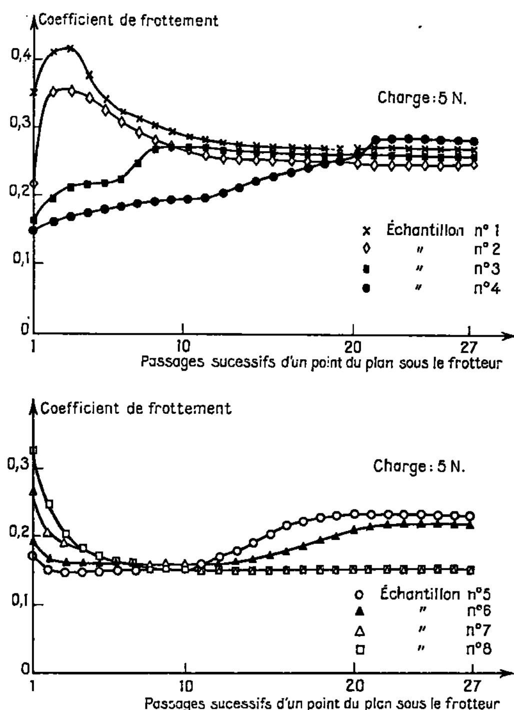


Fig. 1

surface d'aluminium dès le premier passage; l'endommagement est d'autant plus faible que l'éprouvette a séjourné plus longtemps dans le four. A partir d'une durée d'oxydation critique de 2 h à 600°C, on voit apparaître les trois phases (1) sur le graphe. Si on définit la fin de la deuxième phase (1) comme l'instant à partir duquel les dégradations de la surface de l'éprouvette d'aluminium se traduisent par une remontée du coefficient de frottement, on peut tracer une courbe indiquant la durée de cette phase en fonction de la durée d'oxydation de l'échantillon à haute température (*fig.* 2); on constate que la durée de cette deuxième phase croît avec le temps de maintien de l'éprouvette dans le four et décroît avec la charge. Le coefficient de frottement, lors du premier passage en fonction de la durée d'oxyda-

tion à haute température (*fig.* 3) passe par un minimum pour une durée voisine de celle nécessaire à l'apparition des trois phases.

On doit admettre [(2) à (5)], (et nous l'avons vérifié par micrographie, et par diffraction électronique), que les échantillons nos 1 et 2 sont recouverts d'une mince couche d'oxydation amorphe tandis que sur les autres échantil-

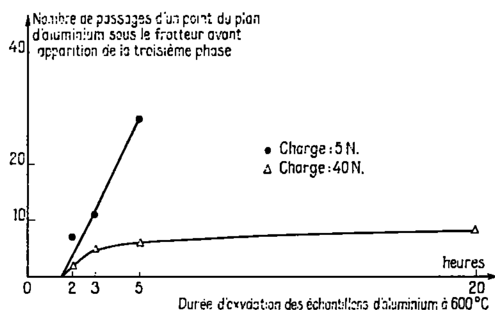


Fig. 2

lons, en fonction de la durée d'oxydation, on voit apparaître des grains d'alumine cristallisée enchâssées dans l'aluminium. Quand ces grains ont atteint des dimensions suffisantes en largeur et en épaisseur, la couche

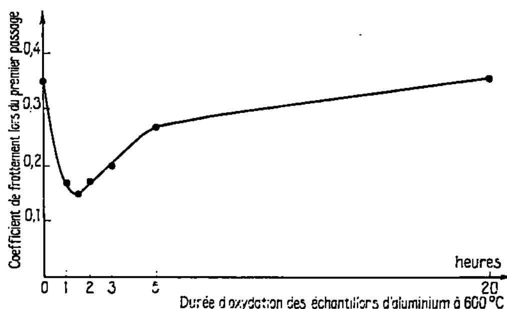


Fig. 3

d'oxyde possède une grande résistance à l'usure, et permet un écrouissage important de l'aluminium sous-jacent dès le premier passage, ce qui joue un rôle favorable lors des passages ultérieurs du frotteur en acier. Cette déformation initiale du métal se fait plus complètement et sans grippages superficiels à partir du moment où l'on a atteint l'état d'oxydation critique correspondant à l'apparition de trois phases.

Ainsi la présence d'alumine superficielle cristallisée, obtenue par oxydation à haute température, confère à l'aluminium une résistance accrue à l'usure. Un tel état d'oxydation de l'aluminium, facile à contrôler par maintien de l'échantillon à des durées données à haute température, détermine la loi de variation de la force de frottement en fonction du nombre de passages et, par là-même, l'instant d'apparition des différentes phases. Ce phénomène s'est révélé par ailleurs indépendant du degré de pureté de l'aluminium utilisé (de 99,50 à 99,99 %).

(*) Séance du 3 mai 1972.

(1) J. Blouet et R. Courtel, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 220.
(2) P. E. Doherty, *Mém. scient. Rev. Métal.*, 62, 15 mai 1965.
(3) M. J. Dignam et N. R. Fawcett, *J. Electrochem. Soc.*, 113, n° 7.
(4) R. K. Hart et F. K. Maurin, *Surface Science*, 20, 1970, p. 285-303.
(5) M. Badia et B. Denonne, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 282.

J. B. : *Laboratoire de Mécanique des Surfaces, Institut supérieur des Matériaux et de la Construction mécanique, 3, rue Fernand-Hainaut, 93-Saint-Ouen, Seine-Saint-Denis;*

R. C. : *Laboratoire de Mécanique des Surfaces, C. N. R. S., 1, place Aristide-Briand, 92-Bellevue, Hauts-de-Seine.*

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Structure cristalline de la polyglycine I.* Note (*) de M. Bernard Lotz, présentée par M. Georges Champetier.

Un modèle de structure est proposé pour la forme I ou β de la polyglycine. Ce modèle, qui comporte des feuillets dans lesquels les chaînes liées par des liaisons hydrogène sont à la fois antiparallèles et énantiomorphes, ressemble à la « structure β à feuillets ridés » de Pauling et Corey.

On sait depuis 1934 que la polyglycine $(NH{-}CH_2{-}CO)_n$, le plus simple des polypeptides de synthèse, peut cristalliser sous deux formes différentes, désignées respectivement I et II. Bien que les deux formes aient fait l'objet de nombreuses études, seule la structure de la polyglycine II est bien connue à ce jour ([1]). Dans cette Note, nous proposons un modèle de structure pour la forme I de la polyglycine.

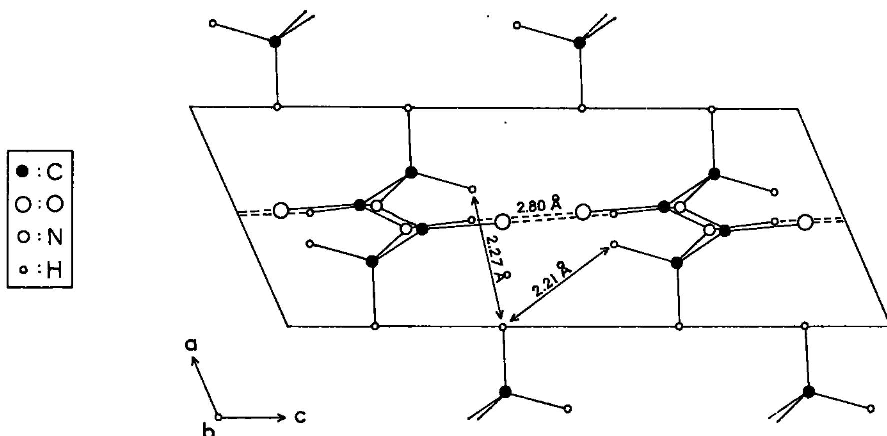
Données sur la structure de la polyglycine I. — La forme I est obtenue par évaporation lente d'une solution de polyglycine dans l'acide dichloracétique. Le diagramme de poudre de rayons X présente deux raies intenses à 4,4 et 3,45 Å. Astbury ([2]) a proposé une maille monoclinique de paramètres 4,77 et 3,76 Å, l'angle étant égal à 114°, dans laquelle les chaînes de polyglycine sont unies par des liaisons hydrogène intermoléculaires, comme pour les polyamides. Bamford et coll. ([3]) ont pu, sur des films faiblement orientés, mesurer avec précision la réflexion intense sur la sixième strate. L'espacement de 1,16 Å trouvé donne une distance de répétition sur l'axe des chaînes de 6,96 Å pour une maille monoclinique. Nous avons pu confirmer ces valeurs à partir de diagrammes de diffraction des électrons obtenus sur des petits domaines de films très bien orientés.

Les paramètres de la maille sont caractéristiques d'une structure dans laquelle des chaînes polypeptidiques presque entièrement étirées sont unies par des liaisons hydrogène et assemblées en feuillets. En outre, comme la période sur l'axe des chaînes est voisine de 7 Å, les liaisons hydrogène sont vraisemblablement établies entre chaînes antiparallèles (Pour des chaînes parallèles en effet, cette dimension serait nettement inférieure et voisine de 6,5 Å.) Les grandes lignes de la structure sont donc bien connues, mais il reste à définir un modèle qui puisse expliquer, en termes de conformation et d'empaquetage des chaînes, la géométrie monoclinique de la maille de la polyglycine I.

Modèle de structure. — L'ensemble des données expérimentales peut être aisément interprété si l'on admet que deux chaînes successives d'un même feuillet sont non seulement antiparallèles mais également énantiomorphes. Dans un tel modèle (*fig.*), les angles de rotation φ et ψ

autour des liaisons NC_α et $C_\alpha C'$, qui caractérisent la conformation des résidus glycine, sont pour les deux chaînes : $\varphi = -144^o3$, $\psi = 139^o1$ et $\varphi = 144^o3$, $\psi = -139^o1$ respectivement. Les liaisons hydrogène formées entre ces chaînes ont une géométrie normale : la distance N...O est de 2,80 Å et l'angle NH $\wedge$ N...O est proche de 0°.

Un empaquetage satisfaisant des feuillets ainsi formés est obtenu si ceux-ci sont décalés sur l'axe des liaisons hydrogène d'environs 1,5 Å. Dans ce cas, pour des feuillets distants de 3,45 Å, les seuls contacts inter-



atomiques notables sont établis entre des atomes d'hydrogène dont les centres sont distants de 2,27 et 2,21 Å, ce qui correspond bien à la somme de leurs rayons de Van der Waals ($\sim$ 1,1 Å).

L'alternance de chaînes antiparallèles dans le feuillet conduit à une maille doublée dans la direction des liaisons hydrogène (*fig.*) pour laquelle les coordonnées des divers atomes composant l'unité répétitive (y compris les atomes d'hydrogène) sont données dans le tableau.

En fait, l'empaquetage des feuillets est certainement irrégulier : différents types de désordre, qui ne modifient pas la géométrie de la maille, peuvent être envisagés. Il en résulte un modèle statistique pour lequel $c = 4,77$ Å, en accord avec les données expérimentales. Les intensités calculées pour un tel modèle sont en bon accord avec les intensités observées sur les clichés de rayons X.

Discussion. — Pauling et Corey ont proposé deux modèles de structures en feuillets à chaînes antiparallèles, caractérisés tous deux par une distance de répétition sur l'axe des chaînes voisine de 7 Å. Ces modèles, qui sont tous deux formés de chaînes presque entièrement étirées, ont été baptisés « structure à feuillets plissés » et « structure à feuillets ridés » (4).

TABLEAU

Coordonnées atomiques de la polyglycine I.
Paramètres de maille : *a* (interfeuillets) : 3,76 Å, *b* (axe des chaînes) : 6,96 Å, *c* (liaisons hydrogène) : 9,54 Å, $\beta = 114°$; groupe d'espace P $2_1/c$.

Atomes	*a/x*	*b/y*	*c/z*
C_α	0,295	0	0,186
H_1	0,373	0,012	0,090
H_2	0,005	—0,002	0,148
C′	0,452	0,172	0,298
O	0,480	0,166	0,440
N	0,548	0,320	0,228
H	0,521	0,320	0,113

La structure à « feuillets plissés » comporte des chaînes qui ont toutes même conformation. Elle est un modèle valable pour des polypeptides dont tous les résidus sont L (ou D). Cette structure est en particulier celle de la poly-(L-alanine) et de nombreuses soies dans leur forme β. Elle pourrait être également envisagée pour la polyglycine I. Cependant, l'empaquetage des feuillets conduirait alors, comme dans le cas de la poly-(L-alanine) à une maille orthorhombique dans laquelle les feuillets successifs seraient décalés de 2,4 Å sur l'axe des liaisons hydrogène, et non 1,5 Å comme observé. Des calculs détaillés d'énergie conformationnelle de la polyglycine I basés sur un modèle de ce type aboutissent effectivement à une maille en désaccord avec les données expérimentales ([5]). Néanmoins, cet arrangement de chaînes représente un type de défaut possible dans la structure de la polyglycine.

La structure « à feuillets ridés » comporte, comme le modèle de la figure une alternance de chaînes énantiomorphes. Elle avait été proposée initialement comme une structure théorique ne convenant que pour un mélange équimoléculaire de chaînes à résidus D et de chaînes à résidus L. En fait, elle convient aussi pour la polyglycine, seul homopolypeptide ne comportant pas de carbone asymétrique. Ce modèle de structure est le seul qui puisse expliquer en termes simples d'empaquetage et de contacts interatomiques entre feuillets, la géométrie monoclinique particulière de la maille de la polyglycine I.

La structure de la polyglycine I, comme celle de la polyglycine II apparaît donc spécifique à ce polypeptide. Elle présente pourtant un intérêt plus général. En effet, les structures en feuillets connues dans les protéines fibreuses ou globulaires sont à base de chaînes (parallèles ou antiparallèles) ayant même conformation ou des conformations voisines. Par contraste, la polyglycine I est un exemple simple de structure dans laquelle des chaînes de conformations différentes — dans ce cas énantiomorphes — alternent

régulièrement dans les feuillets. Une alternance de ce type a été proposée récemment ([6]) pour une forme cristalline de la poly-(L-alanine-glycine) et de la soie de *Bombyx mori*. Dans ce cas, les deux chaînes sont de géométrie plus complexe, mais elles font aussi intervenir des conformations symétriques stables des résidus glycine.

Enfin, il semble que le modèle décrit ne soit pas valable uniquement pour la polyglycine. L'examen de modèles moléculaires montre en effet que des groupements méthyle peuvent remplacer non seulement les atomes d'hydrogène (portés par les C_α) pointant hors des feuillets mais aussi, moyennant une légère rotation des chaînes sur leur axe, ceux qui sont orientés parallèlement aux feuillets. La structure permettrait donc d'accommoder une certaine proportion de groupements latéraux fixés en position L ou D : elle apparaît ainsi comme un modèle logique pour les structures en feuillets de poly-(D, L amino acides) statistiques ou ordonnés.

(*) Séance du 24 mai 1972.

([1]) A. Elliott, in *Poly α-amino-acids*, édité par G. D. Fasman, Dekker Inc., New York, 1967, p. 1-68.

([2]) W. T. Astbury, *Nature*, 163, 1949, p. 722.

([3]) C. H. Bamford, L. Brown, A. Elliott, W. E. Hanby et I. E. Trotter, *Nature*, 171, 1953, p. 1149.

([4]) L. Pauling et R. B. Corey, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.*, 39, 1953, p. 253.

([5]) A. J. Hopfinger, *Biopolymers*, 10, 1971, p. 1299.

([6]) B. Lotz et H. D. Keith, *J. Mol. Biol.*, 63, 1971, p. 201.

C. N. R. S.,
Centre de Recherches
sur les Macromolécules,
6, rue Boussingault,
67-Strasbourg,
Bas-Rhin.

CRISTALLOCHIMIE. — *Le diagramme de poudre du dithionite de sodium anhydre.* Note (*) de MM. **Philippe Touzain** et **Férid Ayedi**, présentée par M. Georges Champetier.

Le diagramme de poudre du dithionite de sodium anhydre $Na_2S_2O_4$ est déterminé par diffractométrie des rayons X, puis est comparé aux résultats obtenus par le calcul à l'aide des données de structure cristalline établie par Dunitz [1].

En étudiant la réaction du dioxyde de soufre sur le sodium métallique [2], nous nous sommes aperçus que le dithionite de sodium ($Na_2S_2O_4$) éventuellement formé, n'était pas identifiable par la méthode Debye-Scherrer, son diagramme de poudre n'étant pas connu. La structure du dithionite de sodium avait cependant été déterminée par Dunitz [1] à l'aide des diagrammes de Weissemberg relatifs aux plans $hk0$, $h0l$ et $0kl$.

Le dithionite de sodium cristallise dans le système monoclinique (groupe d'espace P 2/*c*) avec les paramètres de maille suivant : $a = 6{,}404$ Å; $b = 6{,}559$ Å; $c = 6{,}586$ Å; $\beta = 119^o31'$; deux molécules $Na_2S_2O_4$ ou quatre groupements $NaSO_2$ par maille. Les molécules sont disposées en doubles couches parallèles et perpendiculaires à l'axe *b*. Chaque double couche est séparée de la suivante par 3,3 Å expliquant ainsi le clivage très prononcé des cristaux suivant le plan 010.

Cependant l'étude de Dunitz, se limitant aux trois systèmes d'indice indiqués ci-dessus, ne donne pas d'indication d'intensité de raies pour les autres plans *hkl*. Seuls, Hanawalt et coll. [3] donnent la liste des principales raies mais ils supposent avoir travaillé sur le composé dihydraté. Néanmoins, leur liste de raies correspond approximativement avec celle du produit anhydre.

Nous avons donc établi le diagramme de poudre du dithionite de sodium anhydre, à la fois expérimentalement par diffractométrie des rayons X et par le calcul à l'aide des données de structure établies par Dunitz [1].

Nous avons utilisé du dithionite de sodium de deux provenances différentes : l'un à 88 % en masse de $Na_2S_2O_4$ («Merck»), l'autre à 92 % (procédé au zinc). Dans les deux cas, la principale impureté est le sulfite de sodium Na_2SO_3.

La liste des raies obtenues au diffractomètre « Philips » pour la radiation CuK_α ainsi que leur intensité relative I/I_1 (I_1, intensité de la raie $d = 3{,}27$) est donnée respectivement sur les première et troisième colonnes du tableau, à l'exception de quatre raies de faible intensité provenant du sulfite [4]. Une petite différence dans les intensités relatives est observée entre les deux variétés. Les résultats du tableau concernent le produit « Merck ».

La poudre de dithionite, intimement mélangée à une substance inerte aux rayons X, donne un spectre identique avec la même raie intense à $d = 3{,}27$, éliminant ainsi l'hypothèse d'une poudre dont les cristallites seraient toutes orientées de la même façon.

Grâce aux positions u, v, w des atomes S, Na, O_1 et O_2, nous avons calculé l'intensité des raies pour chaque valeur de hkl selon

$$I = |F|^2 p \left[\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2\theta \cos\theta}\right],$$

avec

$$F = \sum_{1}^{N} f_n \, e^{2\pi i (hu_n + kv_n + lw_n)} \, B_T.$$

Les facteurs de diffusion atomique utilisés sont f_{S^0}, f_{Na^+} et $f_{O^{-1}}$ (moyenne entre f_{O^0} et $f_{O^{-1}}$). Le facteur de température B_T, déterminé par Dunitz, est pris égal à $e^{-0{,}335 \sin^2\theta}$.

TABLEAU

d_{obs}	d_{calc}	$(I/I_1)_{obs}$ (*)	$(I/I_1)_{obs}$ (**)	$(I/I_1)_{calc}$ (**)		$h\ k\ l$
–	6,559	0	0	0,8		0 1 0
5,56	5,573	11	31	34		1 0 0
4,29 4,25	4,316	21	60	23	71	0 1 1
	4,263			37		1 1 $\bar{1}$
	4,247			11		1 1 0
3,27	3,292	100	280	17	91	1 0 $\bar{2}$
	3,279			74		0 2 0
–	2,942	0	0	0,02		1 1 $\bar{2}$
2,92	2,927	12	33	34		1 1 1
2,86	2,877	10	29	6	54	2 1 $\bar{1}$
	2,865			44		0 0 2
	2,846			4		0 2 1
2,82	2,831	35	100	95	100	1 2 $\bar{1}$
	2,826			5		1 2 0
2,78	2,804	26	75	10	71	2 0 $\bar{2}$
	2,789			61		2 0 0
–	2,626	0	0	0,1		0 1 2
2,57	2,578	0,5	1,4	3,5		2 1 $\bar{2}$
–	2,564	0	0	0,8		2 1 0
–	2,323	0	0	1,8		1 2 $\bar{2}$
2,31	2,316	4	12	21		1 2 1
2,288	2,291	0,8	2,4	2		2 2 $\bar{1}$
–	2,186	0	0	0,7		0 3 0
2,15	2,158	2,5	7	5	24	0 2 2
	2,153			19		1 0 2
–	2,131	0	0	0,6		2 2 $\bar{2}$
2,12	2,123	1,6	5	0,6	2,2	2 2 0
	2,101			1,6		3 0 $\bar{2}$
2,052	2,055	1,4	4	11		1 1 3

d_{obs}	d_{calc}	$(I/I_1)_{obs}$ (*)	$(I/I_1)_{obs}$ (**)	$(I/I_1)_{calc}$ (**)		h k l
–	2,046	0	0	1		1 1 2
–	2,043	0	0	0,2		0 3 1
–	2,037	0	0	0		2 1 $\bar{3}$
2,022	2,037	7	20	0,5	24	1 3 $\bar{1}$
	2,035			1,5		1 3 0
	2,024			22		2 1 1
1,995	2,001	1,3	3,8	1,6	7	3 1 $\bar{2}$
	1,996			5,4		3 1 $\bar{1}$
–	1,858	0	0	1,7		3 0 0
–	1,834	0	0	0,6		0 1 3
–	1,821	0	0	0		1 3 $\bar{2}$
1,815	1,818	1,5	4,3	5		1 3 1
1,802	1,806	9	26	20	45	1 2 $\bar{3}$
	1,806			0		2 3 $\bar{1}$
	1,800			4		1 2 2
	1,798			0,5		3 1 $\bar{3}$
	1,794			10,5		2 2 $\bar{3}$
	1,787			4,8		3 1 0
	1,785			5,2		2 2 1
1,763	1,769	5	14	0,6	1,2	3 2 $\bar{2}$
	1,766			0,6		3 2 $\bar{1}$
–	1,738	0	0	0,02		0 3 2
1,72	1,724	2	6	4,5	5	2 3 $\bar{2}$
	1,720			0,5		2 3 0
1,65	1,651	1,6	4,5	9	10	0 2 3
	1,646			1		2 0 $\bar{4}$
1,636	1,640	1,5	4,2	2,4	7	0 4 0
	1,635			4,6		2 0 2
1,622	1,624	5	14	18		3 2 $\bar{3}$
–	1,616	0	0	0,4		3 2 0
–	1,601	0	0	2,4		4 0 $\bar{2}$
–	1,597	0	0	0		2 1 4
–	1,589	0	0	3,3		1 0 $\bar{4}$
–	1,587	0	0	2,6		2 1 2
1,571	1,577	2	6	0,1	9	0 4 1
	1,574			5		1 4 $\bar{1}$
	1,573			0		1 4 0
	1,568			4		3 0 $\bar{4}$
–	1,555	0	0	2,4		4 1 $\bar{2}$
–	1,545	0	0	0,8		1 1 $\bar{4}$
1,421	–	1,6	4,5	–		–
1,414	–	8	24	–		–

(*) I_1 ($d = 3,27$) = 100; (**) I_1 ($d = 2,82$) = 100.

Le tableau nous donne donc successivement :

— les valeurs des distances réticulaires d_{obs} et d_{calc};

— les intensités relatives I/I_1 observées avec I_1, intensité de la raie $d = 3,27$ la plus forte déterminée expérimentalement;

— les intensités relatives I/I_1 observées et calculées en prenant cette fois-ci comme référence I_1 l'intensité de la raie $d = 2{,}82$ la plus forte théoriquement ;

— les indices *hkl* correspondants à ces diverses raies.

D'après les résultats de ce tableau, on remarque que l'intensité de la raie expérimentale la plus forte ($d = 3{,}27$), correspondant aux plans $10\bar{2}$ et 020, est anormalement importante du fait du clivage des cristaux dans le plan 010. Il est donc normal de prendre comme référence la somme des intensités des plans $12\bar{1}$ et 120 ($d = 2{,}82$) qui est par le calcul la plus importante, afin de pouvoir comparer utilement les intensités relatives observées et calculées. A quelques exceptions près (la raie 3,27 en particulier), on trouve une assez bonne concordance entre les valeurs de ces deux intensités justifiant ainsi l'exactitude de la représentation de la structure du dithionite.

(*) Séance du 24 mai 1972.

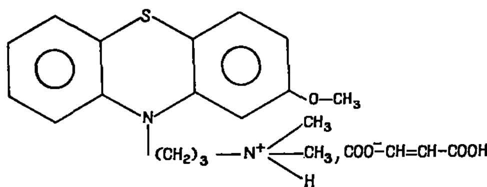
(1) J. D. Dunitz, *Acta Cryst.*, 9, 1956, p. 579.
(2) Ph. Touzain, F. Ayedi et J. Besson, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 699.
(3) J. D. Hanawalt, Rinn et Frevel, *Ind. Eng. Chem.* (*Analyst. Ed.*), 10, 1938, p. 457.
(4) Fiche ASTM n° 5-0653.

Université Scientifique et Médicale de Grenoble,
U. E. R. Chimie et Physicochimie des Matériaux,
Laboratoire de Chimie minérale,
Domaine Universitaire,
38-*Saint-Martin-d'Hères, Isère.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline du maléate de méthoxy-3 (diméthylamino-3′ propyl)-10 phénothiazine.* Note (*) de MM. **Pierre Marsau** et **Jack Gauthier**, présentée par M. Jean Wyart.

Ce composé, appelé couramment méthoxypromazine ou mopazine est très voisin de la chlorpromazine (« Largactil ») dont il ne diffère que par la substitution d'un groupement méthoxyle à l'atome de chlore en 2. Ses propriétés pharmacodynamiques sont très proches.

La formule chimique développée est :



Données cristallographiques :

$a = 19{,}24 \pm 0{,}01$ Å, $b = 20{,}24 \pm 0{,}01$ Å, $c = 11{,}202 \pm 0{,}007$ Å.

Groupe spatial : P *bca*; Z = 8.

Les paramètres de maille ont été déterminés par affinement par moindres carrés, à partir de 14 réflexions d'intensité moyenne réparties au hasard dans la sphère de résolution.

Structure cristalline. — Les intensités diffractées ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique « Siemens ». La sphère de résolution a été limitée à un angle de Bragg $\theta = 50°$, aucune réflexion n'étant mesurable au-delà. Sur 3 563 réflexions mesurées, 1831 ont une intensité significativement non nulle.

L'absence de facteurs normalisés importants a rendu difficile l'application des méthodes directes; toutefois par la méthode d'addition symbolique de J. Karle et I. L. Karle (1) nous avons pu déterminer le signe de 524 facteurs de structure. Ceux-ci ont permis de calculer des sections de densité électronique, sur lesquelles apparaissent nettement les 30 maximums correspondant aux atomes de l'unité asymétrique.

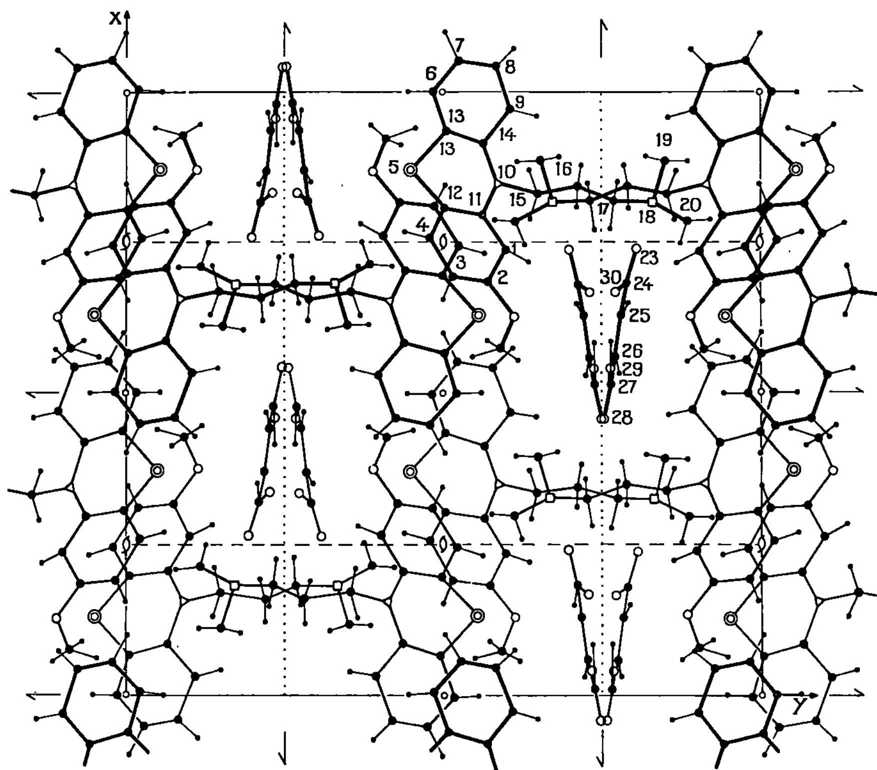
L'affinement des paramètres atomiques, par la méthode des moindres carrés, avec un coefficient d'agitation thermique individuel isotrope, conduit à un facteur d'accord R = 0,153.

TABLEAU

Atome	x	y	z	Bi (Å²)	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
C (1)........	0,2646	0,0966	0,1047	4,0	0,0033	0,0022	0,0083	0,0008	—0,0008	—0,0010
C (2)........	0,3155	0,0721	0,0257	4,3	0,0033	0,0028	0,0076	0,0015	—0,0007	0,0002
C (3)........	0,3052	0,0129	—0,0320	4,7	0,0043	0,0026	0,0094	0,0019	0,0015	—0,0012
C (4)........	0,2460	—0,0225	—0,0095	4,7	0,0053	0,0023	0,0086	0,0013	—0,0003	—0,0010
S (5)........	0,1230	—0,0541	0,1109	5,2	0,0048	0,0020	0,0135	—0,0007	0,0001	—0,0007
C (6)........	—0,0033	—0,0162	0,1487	6,6	0,0047	0,0032	0,0146	—0,0021	—0,0011	0,0003
C (7)........	—0,0548	0,0230	0,1921	5,9	0,0032	0,0043	0,0165	—0,0018	0,0006	0,0028
C (8)........	—0,0385	0,0827	0,2403	5,8	0,0033	0,0044	0,0140	0,0002	0,0034	0,0035
C (9)........	0,0304	0,1038	0,2454	5,0	0,0035	0,0029	0,0129	—0,0001	0,0033	0,0012
N (10).......	0,1539	0,0846	0,2073	3,7	0,0032	0,0023	0,0071	0,0002	—0,0001	—0,0006
C (11).......	0,2049	0,0615	0,1273	3,4	0,0033	0,0019	0,0056	0,0006	—0,0007	0,0007
C (12).......	0,1969	0,0003	0,0706	4,4	0,0038	0,0022	0,0087	0,0005	—0,0009	0,0006
C (13).......	0,0658	0,0033	0,1538	4,6	0,0036	0,0025	0,0096	—0,0003	—0,0004	0,0011
C (14).......	0,0836	0,0645	0,2000	4,1	0,0033	0,0025	0,0071	—0,0001	0,0002	0,0004
C (15).......	0,1695	0,1457	0,2742	3,6	0,0025	0,0022	0,0086	0,0007	—0,0005	—0,0012
C (16).......	0,1579	0,2091	0,2040	3,3	0,0028	0,0020	0,0075	0,0002	0,0005	—0,0005
C (17).......	0,1804	0,2671	0,2761	3,3	0,0022	0,0024	0,0075	0,0008	—0,0001	—0,0009
N (18).......	0,1820	0,3301	0,2067	3,2	0,0022	0,0020	0,0088	0,0004	—0,0015	—0,0011
C (19).......	0,1110	0,3492	0,1630	4,7	0,0031	0,0030	0,0115	0,0015	—0,0013	—0,0010
C (20).......	0,2127	0,3839	0,2809	5,4	0,0036	0,0031	0,0113	—0,0009	—0,0011	—0,0005
O (21).......	0,3710	0,1128	0,0114	5,5	0,0034	0,0041	0,0118	—0,0003	0,0024	—0,0029
C (22).......	0,4270	0,0907	—0,0635	7,0	0,0045	0,0050	0,0176	—0,0013	0,0068	—0,0051
O (23).......	0,2616	0,3059	0,0147	4,1	0,0022	0,0037	0,0078	0,0004	—0,0001	0,0000
C (24).......	0,3204	0,2880	0,0469	3,2	0,0026	0,0025	0,0050	—0,0002	—0,0002	0,0008
C (25).......	0,3731	0,2791	—0,0478	3,7	0,0028	0,0036	0,0048	0,0001	0,0006	—0,0002
C (26).......	0,4412	0,2709	—0,0391	3,6	0,0024	0,0042	0,0058	0,0004	0,0007	—0,0001
C (27).......	0,4861	0,2637	0,0634	5,4	0,0023	0,0066	0,0073	0,0014	—0,0005	—0,0020
O (28).......	0,5479	0,2545	0,0494	8,5	0,0024	0,0130	0,0110	0,0028	—0,0013	—0,0034
O (29).......	0,4603	0,2667	0,1710	6,2	0,0030	0,0075	0,0073	0,0019	—0,0016	0,0004
O (30).......	0,3346	0,2756	0,1539	4,5	0,0024	0,0044	0,0075	0,0013	0,0014	0,0016

A ce stade, les cartes de transformée de Fourier des différences ($F_0 - F_c$) des facteurs de structure observés et calculés, permettent de déterminer la position des atomes d'hydrogène.

L'application d'un facteur d'agitation thermique individuel, anisotrope pour tous les atomes autres que les hydrogènes, et isotrope pour ces



Projection de la structure suivant la direction $\vec{c}$.

derniers, conduit aux valeurs des paramètres atomiques du tableau ([2]). Le facteur d'accord est alors R = 0,064.

La figure représente la projection de la structure cristalline suivant la direction $\vec{c}$.

Nous poursuivons l'étude détaillée de la conformation de cette molécule. Un premier résultat important réside dans la différence de géométrie du noyau phénothiazine (angle de pliage moins accentué de 20°) et l'orientation de la chaîne alkyl-amino-alkyle qui est située dans le plan de

symétrie du dièdre; en outre, elle est orientée de façon que le carbone C (16) soit au-dessous de l'arête S...N. Ces particularités apparaissent par comparaison avec les molécules de ce type déjà connues [(3) à (9)].

(*) Séance du 3 mai 1972.

(1) I. L. KARLE et J. KARLE, *Acta Cryst.*, 16, 1963, p. 969; 17, 1964, p. 835; 21, 1966, p. 849.

(2) Les coefficients d'agitation thermique anisotrope correspondent à la formulation $T(h, k, l) = \exp -(\beta_{11} h^2 + \beta_{22} k^2 + \beta_{33} l^2 + \beta_{23} kl + \beta_{13} hl + \beta_{12} hk)$.

(3) B. BUSETTA et P. MARSAU, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 692.

(4) C. ESCOBAR et P. MARSAU, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1399.

(5) J. J. H. MC DOWELL, *Acta Cryst.*, B, 25, 1969, p. 2175.

(6) J. J. H. MC DOWELL, *Acta Cryst.*, B, 26, 1970, p. 954.

(7) Y. CAM et P. MARSAU, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 309.

(8) P. MARSAU, *Acta Cryst.*, B, 27, 1971, p. 42.

(9) P. MARSAU et M. R. CALAS, *Acta Cryst.*, B, 27, 1971, p. 2058.

Laboratoire de Cristallographie,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33-*Talence,*
Gironde.

CRISTALLOCHIMIE. — *Détermination de la structure de* $(CH_3)_3Sn—O—S(O)—CH_2—C\equiv CH$, *composé d'insertion d'anhydride sulfureux dans une liaison carbone-étain.* Note (*) de

Mlle Dahia Ginderow et M. Michel Huber, présentée par M. Jean Wyart.

La structure du composé $(CH_3)_3Sn—O—S(O)—CH_2—C\equiv CH$ a été résolue par diffraction des rayons X. Le composé est polymérisé en chaîne parallèlement à l'axe *b* par l'intermédiaire de ponts oxygènes reliant les atomes d'étain et les atomes de soufre.

Le composé [1] fait partie de la série des produits d'insertion étudiés par Clifford W. Fong et W. Kitching [2]. Les monocristaux sont obtenus par recristallisation dans le méthanol.

Les spectres de diffraction X fournissent les données suivantes : cristal monoclinique du groupe $P\,2_1/n$; $a = 9{,}72$ Å; $b = 11{,}24$ Å; $c = 9{,}18$ Å; $\beta = 95{,}33°$; $d_c = 1{,}78$; $Z = 4$.

Mesure des intensités. — Les mesures ont été faites sur diffractomètre équipé d'un tube au molybdène dont le rayonnement est filtré par le zirconium. Le cristal (scellé dans un tube de Lindemann) est orienté manuellement.

Le cristal se décompose sous l'influence des rayons X et au bout d'une centaine d'heures est inutilisable pour la diffraction. Nous avons de ce fait limité nos mesures à 509 réflexions indépendantes d'angle θ inférieur à 16,30°.

Interprétation des résultats expérimentaux. — La fonction de Patterson tridimensionnelle suggère trois positions possibles de l'atome d'étain; parmi ces trois solutions, l'une correspond à une forme cyclisée du composé; elle doit être rejetée du fait d'une distance trop courte entre deux atomes de carbone non liés, et d'un facteur d'accord $\sum ||F_{obs}| - |F_{calc}|| / \sum |F_{obs}|$ relativement élevé de 0,16. Seule la solution qui place l'atome d'étain en $x = 1/4$, $y = 1/4$, $z = 1/4$, ne présente pas d'incohérence et son affinement fournit un facteur d'accord plus petit que 10 %.

Description de la structure. — A partir des études de spectroscopie infrarouge, Clifford W. Fong et W. Kitching [2] ont avancé les deux hypothèses structurales suivantes :

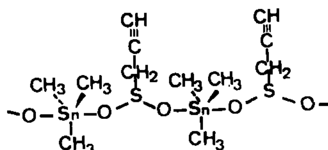
1° structure O-sulfinate linéaire, c'est-à-dire dans laquelle l'atome d'oxygène est lié à l'atome d'étain. De plus, les trois méthyles se trouvent dans un plan perpendiculaire à l'axe O—Sn—O;

2° structure O-sulfinate cyclique.

Notre étude par diffraction des rayons X, a permis de lever cette indétermination :

La structure du composé est du type linéaire dans laquelle l'atome d'étain est pentacoordonné et se trouve à égale distance des deux atomes d'oxygène. Cette disposition explique l'absence des vibrations caractéristiques des groupements sulfone —S=O en spectroscopie infrarouge.

Le schéma suivant illustre la structure trouvée :



Les polymères en chaînes ouvertes s'alignent parallèlement à l'axe *b* du cristal : cette orientation des chaînes explique qu'il est pratiquement impossible d'obtenir, ainsi que nous l'avons observé, une fragmentation nette des cristaux, perpendiculairement à cet axe.

Les détails de la structure ainsi que les distances et les angles des liaisons atomiques seront publiés ultérieurement.

(*) Séance du 24 mai 1972.

(¹) Préparé au laboratoire de Chimie organique, E.N.S.C.P.

(²) Clifford W. Fong et W. Kitching, *J. Organometal. Chem.*, 22, 1970, p. 95.

E. N. S. C. P.,
Laboratoire de Chimie appliquée,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie*,
75005 *Paris*.

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude cristallographique des composés se fixant sur les acides nucléiques. Structure cristalline du diiséthionate d'hydroxy-stilbamidine.* Note (*) de MM. **Christian Courseille**, **Bernard Busetta** et **Michel Hospital**, présentée par M. Jean Wyart.

L'hydroxy-stilbamidine, tout comme la stilbamidine ([1]), appartient à la série des composés diaminés qui, en se fixant sur l'ADN, inhibent la synthèse protéique. Cette étude structurale fait suite à celles du bromhydrate d'éthidium (BET) ([2]) et du chlorhydrate de quinacrine ([3]).

Le composé étudié est un diiséthionate qui cristallise par lente évaporation d'une solution d'eau et d'alcool éthylique (1/5).

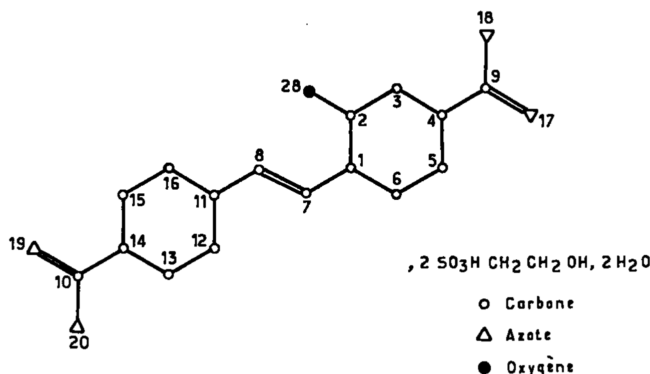


Fig. 1. — Hydroxy-stilbamidine.

Les cristaux obtenus ont la forme de prismes jaunes allongés suivant l'axe *b*; ils sont monocliniques avec le groupe d'espace $P\,2_1/c$, et les paramètres de la maille :

$$a = 11,276\ \text{Å}, \quad b = 16,565\ \text{Å}, \quad c = 13,910\ \text{Å}, \quad \beta = 93,02°.$$

Ces paramètres et les intensités de 4 823 réflexions ont été mesurés à l'aide d'un diffractomètre automatique « Siemens » en utilisant la radiation K_α du cuivre.

La molécule ne comprenant pas d'atome lourd, nous avons utilisé la méthode directe d'addition symbolique ([4]).

L'origine a été fixée par trois réflexions fortes, linéairement indépendantes et choisies parmi celles qui interviennent dans un grand nombre de relations Σ_2 [Karle, 1963 ([4])].

Nous avons également introduit pour le calcul un signe symbolique *a*. Les réflexions ayant servi dans la méthode directe d'addition symbolique sont reportées dans le tableau suivant :

h k l	Signe	E
— 2 1 3	+	3,18
—11 4 2	+	4,52
— 5 10 1	+	3,18
1 2 8	*a*	3,09

Nous avons alors généré le signe de 426 réflexions ayant une valeur de E > 1,5 en fonction du symbole.

TABLEAU

Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotrope

	x	*y*	*z*	[B (Å²)]
S (21)	0,2432	0,2662	0,3440	3,6
O (22)	0,3655	0,2894	0,3325	5,0
O (23)	0,2319	0,1859	0,3853	5,0
O (24)	0,1774	0,3280	0,3920	5,5
C (25)	0,1762	0,2592	0,2262	4,8
C (26)	0,0431	0,2472	0,2283	5,3
O (27)	—0,0136	0,2537	0,1364	6,3
S (31)	0,7917	0,4754	0,3275	3,3
O (32)	0,6684	0,4508	0,3222	4,4
O (33)	0,8685	0,4126	0,3698	4,8
O (34)	0,8101	0,5532	0,3731	4,6
C (35)	0,8338	0,4869	0,2071	4,6
C (36)	0,9648	0,4924	0,2007	6,3
O (37)	0,9920	0,4875	0,1029	7,4
C (9)	0,6564	0,0154	0,1173	3,5
C (4)	0,6206	0,1014	0,1131	3,2
C (3)	0,7062	0,1614	0,1308	3,6
C (2)	0,6739	0,2418	0,1309	3,7
C (1)	0,5579	0,2656	0,1142	3,7
C (6)	0,4724	0,2053	0,0952	4,0
C (5)	0,5019	0,1231	0,0943	3,8
O (28)	0,7572	0,2994	0,1482	7,1
C (7)	0,5283	0,3522	0,1197	4,2
C (8)	0,4299	0,3867	0,0912	4,5
C (11)	0,4016	0,4736	0,0984	3,9
C (12)	0,4810	0,5318	0,1338	4,3
C (13)	0,4501	0,6121	0,1398	4,1
C (14)	0,3386	0,6385	0,1096	3,2
C (15)	0,2602	0,5813	0,0715	4,3
C (16)	0,2906	0,4994	0,0663	4,3
C (10)	0,3020	0,7240	0,1167	3,1
N (19)	0,3818	0,7800	0,1370	3,7
N (18)	0,7662	—0,0039	0,1038	4,3
N (17)	0,5787	—0,0406	0,1357	4,2
N (20)	0,1905	0,7429	0,1040	4,0
O (40)	1,0206	0,1498	0,4636	6,1
O (50)	0,9727	0,1019	0,0543	5,2

Le symbole restant indéterminé, l'examen des sections de densité électronique E_{hkl} avec chacune des solutions $a = +1$ et $a = -1$, nous a permis de retenir la solution $a = -1$. Sur cette carte de densité électronique nous avons localisé 30 atomes sur 37 malgré la présence de quelques pics parasites.

Des synthèses de Fourier obtenues avec 1400 facteurs de structure observés affectés du signe donné par les 30 atomes précédemment identifiés

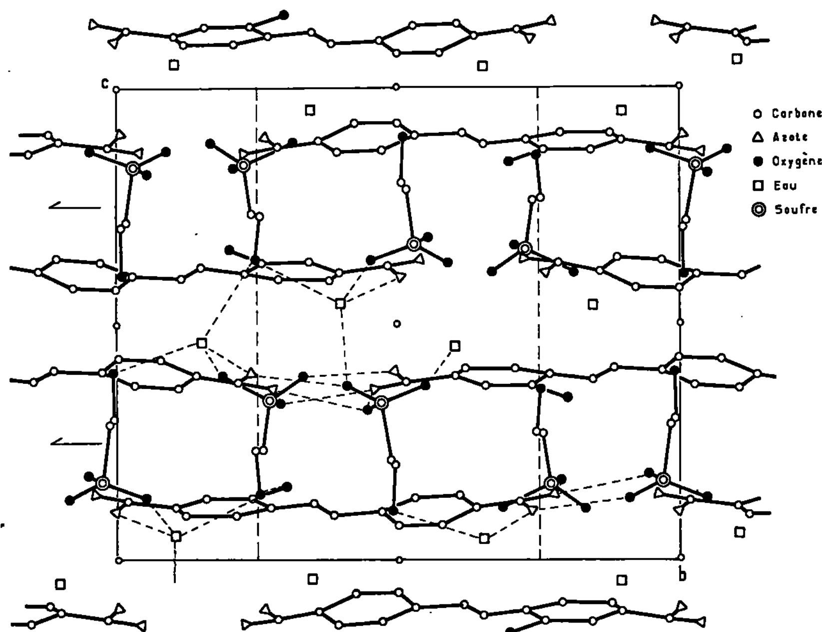


Fig. 2. — Projection de la structure suivant *a*.

nous ont permis de déterminer la position des atomes manquants et des molécules d'eau.

L'affinement des positions atomiques et du coefficient d'agitation thermique isotrope a porté sur les 4 823 réflexions et le facteur de reliabilité est $R = 0{,}15$.

La cohésion du cristal est assurée par de nombreuses liaisons hydrogène existant entre les molécules d'hydroxy-stilbamidine, d'iséthionate et d'eau.

Une comparaison rapide de la molécule d'hydroxy-stilbamidine avec la molécule de stilbamidine ([1]) nous permet de faire les constatations suivantes :

— Les quatre liaisons C—N des deux groupements terminaux d'une même molécule sont pratiquement identiques et valent en moyenne 1,31 Å.

Ceci correspond à un caractère de double liaison pratiquement identique sur les deux liaisons carbone-azote.

— Les deux cycles aromatiques qui étaient parallèles pour la stilbamidine font maintenant entre eux un angle de 12°.

— Les angles formés par le plan du groupement terminal N—C—N avec le plan du cycle aromatique auquel il est rattaché sont respectivement de : 24° (pour le cycle aromatique portant l'hydroxyle) et de 13° pour l'autre. Pour la stilbamidine ces deux angles valaient 23°.

Actuellement nous poursuivons l'affinement et essayons de localiser les atomes d'hydrogène pour parvenir à caractériser toutes les liaisons hydrogène du cristal.

(*) Séance du 24 mai 1972.

(1) C. Courseille, B. Busetta, G. Comberton et M. Hospital, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1115.

(2) M. Hospital et B. Busetta, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969 p. 1232.

(3) C. Courseille, B. Busetta et M. Hospital, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 34.

(4) J. Karle et I. L. Karle, *Acta Cryst.*, 16, 1963, p. 969 et 21, 1966, p. 849.

Laboratoire de Cristallographie
et de Physique cristalline
associé au C. N. R. S.,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33-*Talence, Gironde.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Élaboration au four à plasma et propriétés magnétiques de monocristaux d'oxyde de néodyme* Nd_2O_3. Note (*) de M. **Roger Tueta**, Mlle **Anne-Marie Lejus**, MM. **Jean-Claude Bernier** et **Robert Collongues**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les mesures de susceptibilités magnétiques effectuées sur un monocristal d'oxyde de néodyme Nd_2O_3 préparé au four à plasma montrent une anisotropie très nette entre 4 et 1000 K. La susceptibilité perpendiculaire suit grossièrement une loi de Curie-Weiss alors que la variation de la susceptibilité parallèle s'explique par une évolution du moment de Nd^{3+}.

L'adaptation de la méthode Verneuil au four à plasma conduisant à l'élaboration de monocristaux de matériaux ultraréfractaires a été décrite dans plusieurs publications [(1), (2)]. Le bain fondu peut être alimenté :

1° soit par une poudre traversant le plasma comme dans la méthode Verneuil classique (2);

2° soit latéralement au-dessous du dard du plasma par de petits fragments du matériau.

L'utilisation de ce deuxième mode d'alimentation nous a permis de préparer des monocristaux d'oxyde de néodyme ($T_f = 2\,310°C$) de grandes dimensions. Les monocristaux d'oxyde de néodyme ainsi obtenus possèdent la structure hexagonale type A des oxydes des lanthanides (groupe d'espace $P\,\bar{3}\,m\,1$). Elle peut être décrite (3) comme un empilement de couches $(NdO)_n^{n+}$ parallèles aux plans (00.1) et reliées entre elles par des plans d'oxygène.

Nous décrirons dans cette Note les propriétés magnétiques de ces monocristaux en relation avec le caractère anisotrope de leur structure.

L'échantillon brut d'élaboration se présente sous la forme d'un cylindre de 15 mm de diamètre et 30 mm de hauteur. Une coupe longitudinale révèle la présence d'un monocristal central de grandes dimensions entouré d'une couche périphérique de petits cristaux. Notre mode d'élaboration conduit à un cristal formé de blocs dont la désorientation est de l'ordre du degré. La densité de dislocations est de $10^6/cm^2$. La croissance s'effectue suivant les plans (00.1), la direction de croissance est donc perpendiculaire à l'axe ternaire *c*. Les cristaux présentent une grande facilité de clivage suivant les plans (00.1), conséquence du caractère anisotrope de leur structure. Les mesures de susceptibilités ont été réalisées sur de telles plaquettes de clivage (dimensions de la plaquette, 5/1,4/4 mm) à des températures comprises entre 4 et 1000 K (4). Nous avons appelé $\chi_{\parallel}$ la susceptibilité suivant la direction de l'axe *c* et $\chi_{\perp}$ la susceptibilité mesurée perpendiculairement à l'axe *c*, c'est-à-dire suivant le plan des feuillets. Deux types de mesures ont été effectuées mettant en évidence une importante anisotropie magnétique.

a. Mesures de susceptibilités en fonction de l'angle θ formé par le plan des feuillets avec la direction du champ magnétique. — A la température ordinaire nos déterminations donnent (300 K) :

$$\chi_{\perp} = 11\,150.10^{-6} \text{ u. é. m. C. G. S.}, \qquad \chi_{\parallel} = 7\,520.10^{-6} \text{ u. é. m. C. G. S.}$$

Nos valeurs conduisent en adoptant la formule

$$\overline{\chi} = \frac{2\chi_{\perp} + \chi_{\parallel}}{3}$$

à une valeur moyenne de la susceptibilité de $9\,940.10^{-6}$ u. é. m. C. G. S. qui est en bon accord avec les mesures effectuées sur des échantillons polycristallins : $9\,950.10^{-6}$ u. é. m. C. G. S. ([5]).

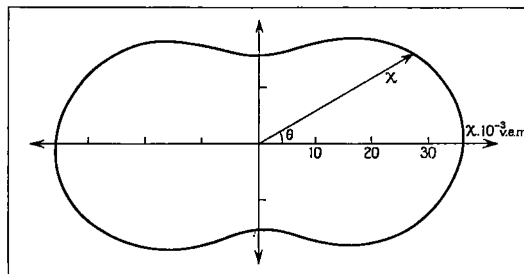


Fig. 1. — Variation de la susceptibilité magnétique (en u. é. m. C. G. S.) d'un monocristal de Nd_2O_3 en fonction de l'angle θ (77 K). L'axe de rotation est perpendiculaire au plan de la figure.

— A la température de l'azote liquide (77 K) nous avons tracé la courbe de variation de la susceptibilité χ en fonction de l'angle θ en coordonnées polaires (χ, θ) (*fig.* 1).

La courbe $\chi = f(\theta)$ est une ovale de Cassini d'équation

$$r^2 = |\chi|^2 = A^2 \cos 2\theta \pm \sqrt{A^4 \cos^2 2\theta - (A^4 - B^4)}$$

avec $A = 23\,250.10^{-6}$ et $B = 28\,000.10^{-6}$. La loi de variation de la susceptibilité magnétique en fonction de l'orientation du cristal dans le champ magnétique a ainsi été établie. Aucune anisotropie de la susceptibilité magnétique dans le plan des couches $(NdO)_n^{n+}$ n'a été observée.

b. Mesures des susceptibilités $\chi_{\parallel}$ et $\chi_{\perp}$ en fonction de la température. — La figure 2 représente la variation de l'inverse de la susceptibilité $\chi_{\parallel}$ et $\chi_{\perp}$ en fonction de la température. Aux températures élevées, les deux courbes sont presque parallèles et légèrement incurvées vers l'axe des températures. Aux basses températures, la susceptibilité perpendiculaire suit une loi de Curie-Weiss alors que la susceptibilité parallèle varie d'une manière différente.

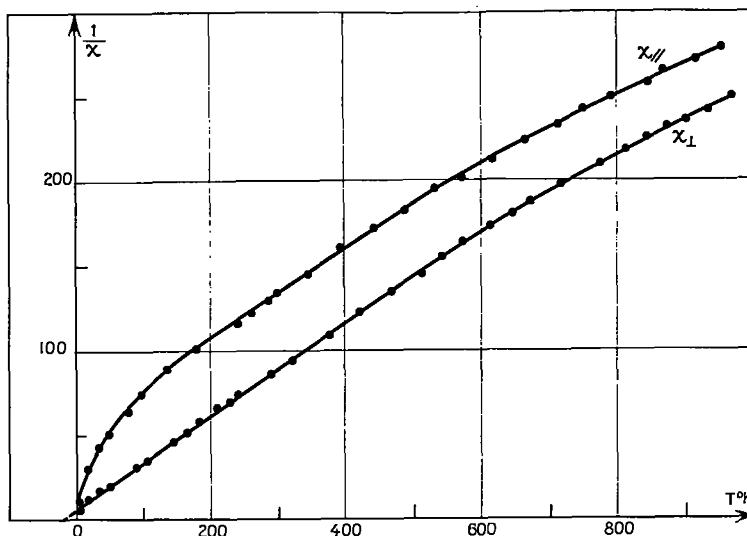


Fig. 2. — Variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique d'un monocristal de Nd_2O_3 en fonction de la température pour les deux orientations envisagées ($\chi_{\perp}$ et $\chi_{\parallel}$).

La courbe $1/\chi_{\perp} = f(T)$ peut être décrite aux basses températures suivant la loi

$$\frac{1}{\chi_{\perp}} = \frac{T + 18}{3,51},$$

ce qui correspond à une constante de Curie par atome de néodyme :

$$C_{Nd} = 1,75 \qquad \text{et} \qquad \mu_{eff} = 3,74\,\mu_B$$

(valeur théorique pour Nd^{3+} [$^4I_{9/2}$, $g = 8/11$] : $C = 1,63$ et $\mu_{eff} = 3,62\,\mu_B$). Toute la courbe $1/\chi_{\perp} = f(T)$ peut être mise en équation en faisant intervenir un terme indépendant de la température sous la forme

$$\chi_{\perp} = \frac{C}{T + \theta} + \alpha, \qquad \chi_{\perp} = \frac{3,32}{T + 14} + 565.10^{-6} \quad (6).$$

— A haute température, le terme indépendant de la température [corrigé du diamagnétisme (7)] semble trop important (480.10^{-6}) si on l'attribue au terme haute fréquence du paramagnétisme de Van Vleck. Le niveau $^4I_{11/2}$ intervient donc à haute température.

— Aux basses températures, la variation de susceptibilité parallèle n'est plus linéaire. Il faut voir ici l'influence de la décomposition du niveau fondamental $^4I_{9/2}$ en cinq sous-niveaux par effet Stark sous l'effet du champ cristallin avec un peuplement variable de ces niveaux en fonction de la

température. Ces faits sont en accord avec ce qui peut être observé sur les composés de coordination de Nd^{3+} et de façon plus générale sur les composés lanthanidiques ([8]).

(*) Séance du 8 mai 1972.

(¹) F. Galtier et R. Collongues, *Comptes rendus*, 264, 1967, série C, p. 87-89.

(²) F. Galtier, *Rev. int. Htes Temp. et Réfract.*, 4 (4), 1967, p. 239-253.

(³) P. Caro, *J. Less Common Metals*, 16, 1968, p. 367.

(⁴) (T < 300 K) : Magnétomètre « PAR » à échantillon vibrant type S. Foner (*Rev. Se. Instr.*, 30, 1959, p. 548); (T > 300 K) : Balance de Faraday.

(⁵) H. Hacker, M. S. Lin et E. F. Westrum, *Rare Earth Research III* (L. Eyring éd.), Gordon and Breach, New York, 1965, p. 93; Tueta, Lejus, Bernier et Collongues (à paraître).

(⁶) Programme BMD X 85 sur « IBM » 360 CIRCE.

(⁷) J. C. Bernier, *Tables de corrections de diamagnétisme.*

(⁸) P. Caro et J. Derouet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1, 1972, p. 46.

R. T., A.-M. L. et R. C. :
Laboratoire de Chimie appliquée de l'État solide,
C. E. C. M.,
15, *rue Georges-Urbain,*
94-*Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne;*
J. Cl. B. :
Laboratoire de Chimie minérale,
Paris XI,
91-*Orsay, Essonne.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Recherches sur les conditions de réversibilité des équilibres dans les solutions d'isopolytungstates.* Note (*) de M. **Bernard Le Meur**, présentée par M. Georges Chaudron.

On sait que dans certaines conditions [1] et à température ordinaire l'acidification de WO_4^{2-} jusqu'au rapport 7 H^+/6 W conduit au paratungstate A, qui, au cours du temps, se transforme partiellement en paratungstate B [2].

Par la suite, Aveston [3] a montré, en utilisant l'ultracentrifugation et des mesures de pH, que si on laisse évoluer une solution de para A (ou B) à 50°C pendant plusieurs jours, celle-ci ne renferme plus seulement du para B (ou A) mais également du métatungstate $H_2W_{12}O_{40}^{6-}$ et l'ion monomère WO_4^{2-}.

De façon parallèle Glemser et coll. [4] ont observé par spectrophotométrie, à partir de solutions chauffées plusieurs heures, l'apparition de la bande d'absorption à 257 n. m., caractéristique de la présence du métatungstate; ici également la transformation du paratungstate en un mélange de WO_4^{2-} et $H_2W_{12}O_{40}^{6-}$ n'est pas totale [5].

Wolff et Schwing [6] ont montré par la suite qu'à 88°C et en l'absence de sel neutre étranger le para B ne peut subsister et disparaît rapidement des solutions de paratungstate.

Il nous a paru important de savoir si ces transformations étaient réversibles. L'inertie du métatungstate, qui est le plus stable des polytungstates est bien connue, et il n'est pas évident qu'il puisse réagir partiellement sur WO_4^{2-} pour redonner du paratungstate (A ou B).

Nous avons observé qu'en partant d'une solution de WO_4^{2-} 5.10^{-2} (atomes-grammes de tungstène par litre) acidifiée au rapport 7 H^+/6 W, d'une part (solution 1) et d'un mélange de WO_4^{2-} $1{,}1.10^{-2}$ et métatungstate $3{,}9.10^{-2}$, d'autre part (solution 2), on obtient à 80°C en milieu LiCl 2 M le même état d'équilibre.

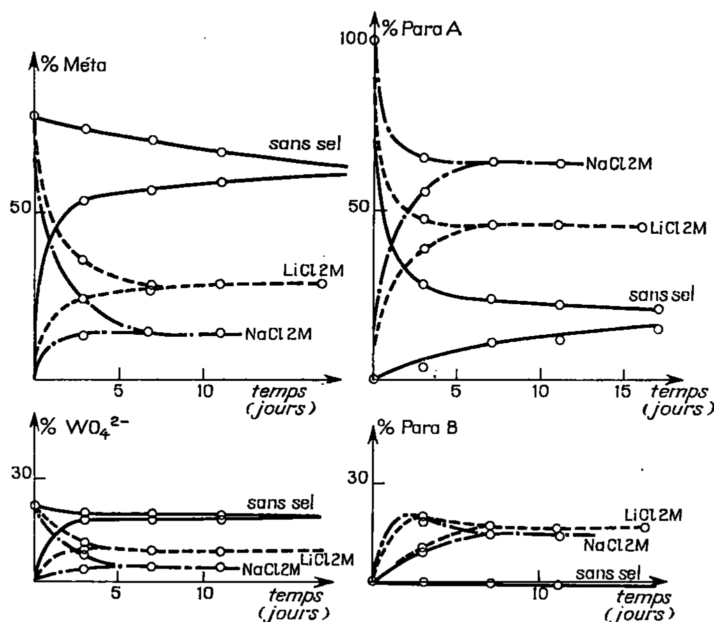
Nous avons vérifié que les autres espèces connues : ψ-méta, tungstate X [7] et *a fortiori* tungstate Y ne peuvent subsister dans ce milieu à cette température. Parmi les ions tungstiques connus jusqu'ici les seuls susceptibles d'exister dans ces solutions sont donc : le para A, le para B, le méta et WO_4^{2-}.

Les méthodes de dosage des différentes espèces d'isopolytungstates ont déjà été exposées.

Rappelons que l'ion monomère WO_4^{2-} est dosé par addition d'acide en présence de NaCl 1 M (ce qui conduit à la formation de para A). Le

pyrocatéchol permet de doser la somme des isopolytungstates labiles : WO_4^{2-} + para A ([8]). La formation de phosphovanadotungstate ([9]) permet de doser la somme des ions présents sauf le méta.

On dose le métatungstate, soit par différence à l'aide de la méthode précédente ([9]), soit par polarographie dans un tampon pas trop acide (pH 5,7) pour éviter que les ions labiles présents ne se transforment en ψ méta.



Variation au cours du temps des pourcentages (calculés à partir des concentrations exprimées en atomes-grammes de tungstène par litre) des différents tungstates de solutions 5.10^{-2} en tungstène, laissées à 80°C.

La suite de cette étude précise dans quelles conditions on obtient le même état d'équilibre final en partant des solutions 1 et 2.

A. Influence de la nature du sel de fond. — Les solutions étudiées ont une concentration totale en tungstène égale à 5.10^{-2} at-g/l.

A 80°C en présence de LiCl ou NaCl 2 M l'équilibre commun aux solutions 1 et 2 est atteint en 10 jours, par contre en l'absence de sel de fond on doit attendre plus de 30 jours (*fig.*).

Le tableau I donne le pourcentage des différents ions tungstiques présents à l'équilibre. Le pourcentage est calculé à partir de concentrations exprimées en atomes-grammes de tungstène par litre.

On remarque que si le para B disparaît à 80°C en l'absence de sel de fond ([6]) il existe cependant en présence de LiCl ou NaCl.

TABLEAU I

	Sans sel	LiCl 2 M	NaCl 2 M
WO_4^{2-}	19	9	4
Para A	17	42	64
» B	0	22	18
Méta	64	27	14

B. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN SEL DE FOND. — Les solutions 1 et 2 contiennent toujours 5.10^{-2} at-g de tungstène par litre.

Pour des concentrations en LiCl égales à 1,2 ou 3 M le temps nécessaire à l'obtention de l'équilibre est le même (10 jours) mais les pourcentages des différents tungstates présents à l'équilibre sont différents. Nous les donnons dans le tableau II :

TABLEAU II

	LiCl 1 M	LiCl 2 M	LiCl 3 M
WO_4^{2-}	12	9	5
Para A	40	42	36
» B	7	22	43
Méta	42	27	16

Si l'on admet que la formation de paires d'ions stabilise les polyanions, il est normal que le paratungstate B $W_{12}O_{40}^{10-}$ se trouve favorisé par l'accroissement de force ionique.

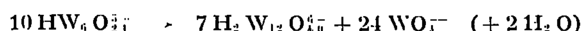
C. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION TOTALE EN TUNGSTÈNE. — L'évolution des solutions 1 et 2 est suivie à 80°C en présence de LiCl 2 M. La concentration totale en tungstène varie de $2,5.10^{-2}$ à 10.10^{-2} at-g de tungstène par litre. L'équilibre commun est atteint après 10 jours environ.

Le tableau III donne les pourcentages des différents tungstates présents à l'équilibre.

TABLEAU III

	$2,5.10^{-2}$	5.10^{-2}	10.10^{-2}
WO_4^{2-}	12	9	7
Para A	38	42	48
» B	13	22	27
Méta	37	27	18

On constate que la dilution stabilise le mélange WO_4^{2-} + méta. Ce qui est normal d'après la stœchiométrie :



$$10\,HW_6O_{21}^{5-} \rightarrow 7\,H_2W_{12}O_{40}^{6-} + 24\,WO_4^{2-} \quad (+\,2\,H_2O)$$

On explique ainsi pourquoi, les courbes pH = $f(H^+/W)$ tracées par Aveston ([3]) à diverses concentrations, au bout de 10 jours, montrent, aux concentrations élevées, un point équivalent à l'endroit de la composition du paratungstate, accident qui disparaît pour les solutions peu concentrées.

D. Influence de la température. — En laissant évoluer les solutions 1 et 2 (5.10^{-2} at-g de tungstène par litre) à 50°C et en l'absence de sel de fond, on constate qu'on n'obtient pas le même état final; cependant les pourcentages des différents tungstates à l'équilibre sont très voisins des valeurs communes obtenues à 80°C.

En présence de sel de fond suffisamment concentré l'état final à 50°C est le même pour les solutions 1 et 2 et les concentrations sont également peu différentes de celles obtenues à 80°C.

A 22°C quelle que soit la concentration du sel de fond on n'obtient pas le même état d'équilibre même après 3 mois.

On sait ([6]) que le para B n'est pas stable à haute température. Nous avons constaté qu'une élévation de température stabilise le para A alors qu'elle diminue le pourcentage de WO_4^{2-} et méta présents à l'équilibre.

En conclusion, nous donnons le tableau IV qui précise les conditions nécessaires à la stabilité des différentes espèces observées.

Tableau IV

	Concentration en W total	Nature et concentration du sel de fond	Température
Mélange WO_4^{2-} + méta.........	Faible	Pas de sel	Faible
Para A......................	Forte	NaCl conc. forte	Élevée
» B......................	»	LiCl conc. forte	Faible

(*) Séance du 15 mai 1972.

([1]) B. Le Meur et P. Souchay, *Rev. Chim. min.* (à paraître).
([2]) P. Souchay, *Ann. Chim.*, 1943, p. 81.
([3]) J. Aveston, *Inorg. Chem.*, 3 (7), 1964, p. 981.
([4]) O. Glemser et W. Holtje, *Z. Naturforsch.*, 20 *b*, 1965, p. 398.
([5]) O. Glemser, W. Holznagel, W. Holtje et E. Schwarzmann, *Z. Naturforsch.*, 20 *b*, 1965, p. 725.
([6]) C. M. Wolff et J. P. Schwing, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1339.
([7]) P. Souchay, F. Chauveau et B. Le Meur, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1401.
([8]) B. Le Meur et F. Chauveau, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 3834.
([9]) B. Charreton, F. Chauveau, G. Bertho et P. Courtin, *Chim. Anal.*, 47 (1), 1965, p. 17.

Laboratoire de Chimie IV,
Université de Paris VI,
Laboratoire
associé au C. N. R. S. n° 146
(Polyanions
et Polycations inorganiques),
8, *rue Cuvier,*
75005 *Paris.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les pentaborates hydratés de rubidium et de césium.* Note (*) de M. Ali Benhassaine, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude des isothermes 100°C des systèmes ternaires B_2O_3-Rb_2O-H_2O et B_2O_3-Cs_2O-H_2O a permis de mettre en évidence six nouveaux pentaborates alcalins : les pentaborates octohydraté β et tétrahydraté de rubidium; les pentaborates octohydraté β, tétra, tri et monohydratés de césium. Deux pentaborates dibasiques de rubidium à 5 et 1 molécule d'eau sont également signalés.

Dans le cadre d'une étude systématique sur les pentaborates alcalins [(1), (2)], les isothermes 100°C des systèmes B_2O_3-Rb_2O-H_2O et B_2O_3-Cs_2O-H_2O ont été tracées. Les mesures ont été réalisées dans des jaquettes thermostatiques aménagées pour permettre une agitation magnétique des mélanges. L'identification des phases solides a été effectuée par la méthode des restes et des ensembles et par examen radiocristallographique. L'analyse thermogravimétrique a contribué à confirmer et préciser les degrés d'hydratation des composés.

Le système ternaire B_2O_3-Rb_2O-H_2O. — La partie riche en acide borique de l'isotherme 100°C est étudiée pour la première fois. La figure 1 présente les résultats.

Un premier tracé a été obtenu. Il comporte trois branches qui correspondent, à l'acide borique (AB), au pentaborate octohydraté α (BC) et au pentaborate dibasique hexahydraté (CD). Il confirme celui déjà obtenu pour l'isotherme 80°C (3).

Le pentaborate octohydraté α, obtenu à 100°C, ou bien préparé à partir d'acide borique et de carbonate de rubidium, donne un pentaborate tétrahydraté, quand il est chauffé en tube scellé vers 200°C. Les ensembles préparés à partir de cette phase solide conduisent à un second tracé qui comporte trois branches relatives au pentaborate octohydraté β (FG), au pentaborate tétrahydraté (GH) et au pentaborate dibasique à 5 molécules d'eau (HK). Cest la première fois que ces trois composés sont mis en évidence et qu'ils se manifestent dans le système ternaire.

La thermogravimétrie a permis de constater la différence de comportement des divers pentaborates de rubidium. L'octohydrate α se déshydrate d'une façon continue. Par contre, si l'on opère à partir de l'octohydrate β, le thermogramme montre d'importantes variations dans la vitesse de déshydratation. Le pentaborate tétrahydraté présente trois paliers correspondant aux compositions 4, 2 et 1 molécule d'eau. Ces deux dernières espèces s'étaient déjà manifestées dans l'étude du système binaire

$5\,B_2O_3.Rb_2O\text{-}H_2O$ ([3]). L'étude à température croissante de la diffraction des rayons X montre la formation successive de ces hydrates.

Le pentaborate dibasique à 5 molécules d'eau (équivalent au sel d'Auger $5\,B_2O_3.2\,Na_2O.5\,H_2O$) manifeste deux paliers correspondant aux compositions 3 et 1 H_2O. L'hexahydrate se comporte de même; le dihydrate ([3]) ne semble pas exister.

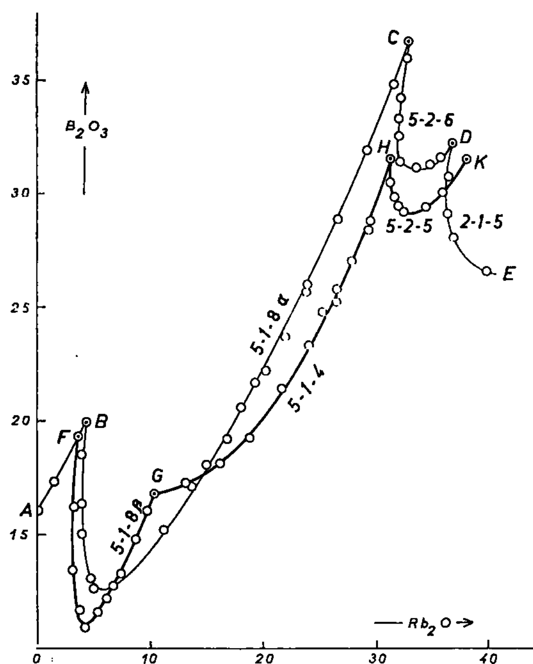


Fig. 1

D'une manière générale, il n'est pas possible d'observer un équilibre entre les deux tracés d'isotherme qui semblent s'ignorer et se révèlent indépendants. Un tel comportement a déjà été observé pour le système ternaire $B_2O_3\text{-}K_2O\text{-}H_2O$ ([4]); on retrouvera ce fait un peu plus loin avec le césium. L'analogie observée entre les composés de rubidium et de potassium trouve une confirmation supplémentaire.

Le système ternaire $B_2O_3\text{-}Cs_2O\text{-}H_2O$. — La partie riche en acide borique, déjà étudiée ([5]), présentait trois branches qui ont été retrouvées lors d'un nouvel examen de l'isotherme 100°C (*fig.* 2). Ce sont celles de l'acide borique (AB), du pentaborate octohydraté α (BC), du pentaborate dibasique heptahydraté (CD).

Ici encore l'octohydrate α, obtenu à 100°C, ou préparé à partir d'acide borique et de carbonate de césium, fournit par recuit en tube scellé à 200°C un pentaborate tétrahydraté. Les ensembles préparés à partir de cette

phase solide, donnent un second tracé qui comporte trois branches relatives à trois pentaborates qui sont : l'octohydrate β (FG), le tétrahydrate (GH) et le trihydrate (KL). Ces deux derniers sels se maintiennent à l'état métastable pour conduire au diborate pentahydraté. C'est la première fois que ces trois composés sont mis en évidence et qu'ils se manifestent dans le système ternaire.

La thermogravimétrie a permis de constater la différence de comportement des divers pentaborates de césium. L'octohydrate α se déshydrate

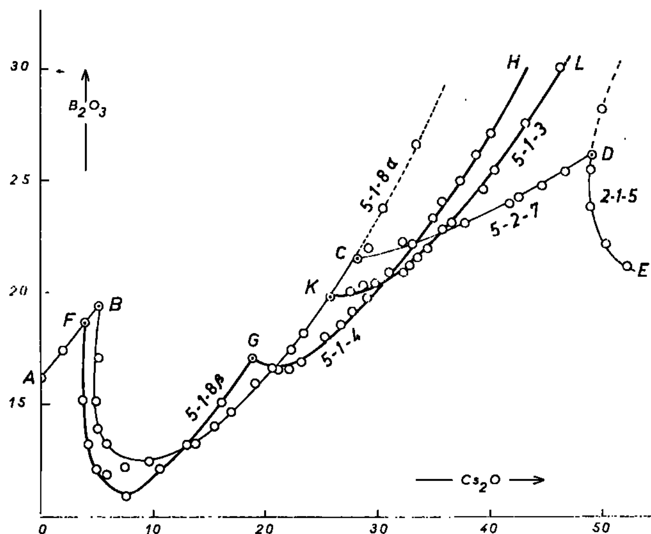


Fig. 2

d'une façon continue. Si l'on opère à partir de l'octohydrate β, le thermogramme présente des variations dans la vitesse de déshydratation. Le pentaborate tétrahydraté, montre quatre paliers correspondants aux compositions 4, 3, 2 et 1 molécule d'eau. Le trihydrate présente, quant à lui, trois paliers en relation avec le tri, le di et le monohydrate. Seul le dihydrate s'était manifesté dans une étude précédente ([5]). Les espèces mises en évidence ont été caractérisées par leur diagramme de poudre. Le monohydrate a nécessité de longs recuits en tube scellé.

Le pentaborate trihydraté représente un nouveau type d'hydrate alcalin, identique à celui qui a été mis en évidence dans le système ternaire B_2O_3-Tl_2O-H_2O ([6]).

Comme pour le système ternaire B_2O_3-K_2O-H_2O, des essais, à partir de préparations en milieu hydroalcoolique, laissent entrevoir l'existence d'un troisième tracé, mais très fortement métastable. La fugacité des équilibres n'a pas permis une étude systématique, même partielle, assurant l'identification des phases solides. Seuls quelques essais laissent

penser que ce sont les tétraborates hexahydratés et les triborates tétrahydratés qui interviennent dans les équilibres.

Ces résultats, analogues à ceux obtenus pour le potassium ([4]), sont en partie confirmés par une récente publication ([7]) qui signale l'existence de nouveaux types de borates de césium préparés par hydrolyse alcaline, en milieu organique. Il s'agit des espèces suivantes : pentaborate tétrahydraté (5-1-4); tétraborate pentahydraté (4-1-5); triborate tétrahydraté (3-1-4); pentaborate tribasique hexahydraté (5-3-6) et dodécaborate à 11 molécules d'eau (12-1-11). Une étude semblable avait été déjà réalisée avec le potassium ([8]).

(*) Séance du 29 mai 1972.

([1]) A. Benhassaine et P. Toledano, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 396.
([2]) A. Benhassaine, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1188.
([3]) P. Toledano, *Rev. Chim. min.*, 1, 1964, p. 38.
([4]) P. Toledano et A. Benhassaine, *Rev. Chim. min.*, 7, 1970, p. 287.
([5]) J. Kocher, *Rev. Chim. min.*, 3, 1966, p. 209.
([6]) M. Touboul, *Rev. Chim. min.*, 8, 1971, p. 347.
([7]) J. Frohnecke et G. Heller, *J. inorg. nucl. Chem.*, 34, 1972, p. 75.
([8]) G. Heller, *J. inorg. nuel. Chem.*, 29, 1967, p. 303.

Université de Paris VI,
Laboratoire
de Chimie minérale des Sels,
11, *quai Saint-Bernard,*
75005 *Paris.*

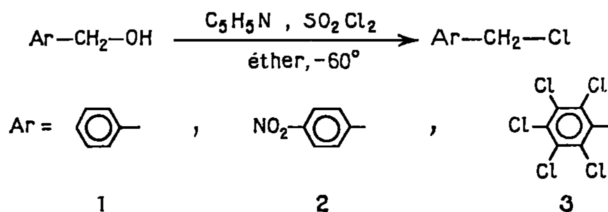
CHIMIE ORGANIQUE. — *Chlorosulfates et sulfates neutres d'aryle et d'alkyle. Action du chlorure de sulfuryle sur quelques alcools* [1]. Note (*) de MM. **Mir Hedayatullah, Jean-Claude Lévèque** et **Léon Denivelle**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action du chlorure de sulfuryle sur les alcools benzyliques substitués à — 60°, en présence de pyridine, en milieu éther éthylique, conduit aux chlorures de benzyle correspondants sans qu'on puisse saisir les chlorosulfates formés intermédiairement.

Le trichloro-2.2.2 éthanol et le tribromo-2.2.2 éthanol traités dans les mêmes conditions, donnent naissance aux esters chlorosulfuriques correspondants dont nous avons étudié la réactivité.

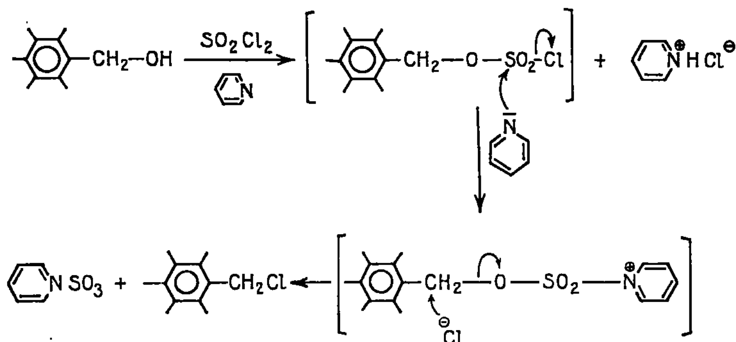
Nous avons précédemment signalé une méthode simple d'obtention de mono- et de dichlorosulfates d'aryle par action du chlorure de sulfuryle sur les phénols en présence de pyridine à — 60° [[2], [3]]. La présente Note résume les résultats obtenus en étendant l'action du chlorure de sulfuryle, dans les mêmes conditions, aux alcools benzylique, *p*-nitrobenzylique, pentachlorobenzylique, trichloro-2.2.2 éthylique et tribromo.2.2.2 éthylique.

Il nous est apparu tout d'abord que le chlorure de sulfuryle réagit avec les solutions éthérées des trois premiers alcools, à — 60° et en présence d'une quantité équimoléculaire de pyridine pour conduire respectivement aux chlorures de benzyle **1** de *p*-nitrobenzyle **2** et de pentachlorobenzyle **3** sans qu'on puisse saisir les chlorosulfates correspondants.

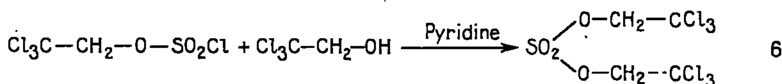


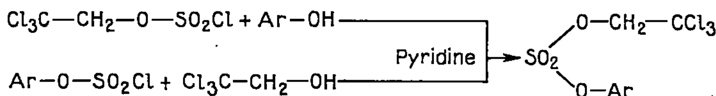
Le mécanisme de cette réaction comporte fort probablement la formation intermédiaire d'esters chlorosulfuriques qui, sous l'effet de la pyridine, se transforment rapidement en chlorures de benzyle. Le départ nucléofuge facile du groupe $O—SO_2—$ peut s'expliquer par la présence en α du groupe CH_2, du noyau aromatique dont les orbitales π délocalisées jouent le rôle d'une source d'électrons et accentuent le relâchement du doublet de la liaison C—O.

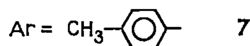
Ces résultats sont par ailleurs en accord avec les travaux de W. Gerrard ([4]), W. V. Cohen ([5]) F. G. Borgardt ([6]) et J. Charalambous ([7]), qui ont noté la transformation facile de certains chlorosulfates d'alkyle par action d'agents nucléophiles comme les bases tertiaires et les ions chlorure.



J. Charalambous a en effet observé que le chlorosulfate de *n*-butyle, mis en présence de pyridine vers — 80°, en milieu éther éthylique, conduit rapidement au chlorure de *n*-butyle ([7]). Le départ facile du groupe



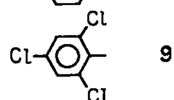




7



8



9

$-O-SO_2-$ s'explique ici par l'effet électrorépulseur du groupe alkyle qui rend la liaison C—O notablement fragile, alors que dans le cas des éthanols trihalogénés X_3CCH_2-OH (X = F, Cl), où la liaison C—O est, au contraire, rendue plus solide par l'effet inductif attracteur des halogènes,

TABLEAU

Composé N°	É (°C/mm Hg) ou F (°C)	Spectre infrarouge (ν en cm⁻¹)	Spectre ultraviolet (cyclohexane) λ_{max} (nm)	ε	Analyse (%)	C	H	Cl	
4.......	$45/_{0,5}$	ν_{SO_2} = 1420	220	42	calc.	14,53	0,81	57,21	–
	litt. : $86/_{15}$	ν_{OSO_2Cl} = 1190			tr.	14,55	0,9	57,27	–
	[7]								
									Br
5.......	–	ν_{SO_2} = 1410	220	1 700	calc.	6,30	0,53	9,30	62,88
		ν_{OSO_2Cl} = 1180	234	1 830	tr.	6,34	0,76	9,38	62,24
6.......	F 122	ν_{OSO_2O} = 1400	220	83	calc.	13,32	1,12	58,95	–
	litt. : 119	et 1200			tr.	13,40	1,37	59,05	–
	[8]								
7.......	F 58	ν_{OSO_2O} = 1415	218	3 620	calc.	33,82	2,81	33,30	–
		et 1215	264	284	tr.	33,69	2,64	33,20	–
			270	237					
									N
8.......	F 85	ν_{OSO_2O} = 1430	214	7 720	calc.	27,40	1,73	30,34	4,0
		et 1185	254	9 400	tr.	27,55	2,02	30,58	4,2
9.......	F 86	ν_{OSO_2O} = 1425	226	7 950	calc.	23,49	0,98	52,03	–
		et 1205			tr.	23,35	1,03	52,18	–

l'action du chlorure de sulfuryle dans les mêmes conditions permet d'obtenir avec de bons rendements les chlorosulfates, correspondants, $X_3CH_2-O-SO_2Cl$, qui résistent à l'action ultérieure de la pyridine.

Nous avons repris cette réaction et vérifié qu'en se plaçant dans les conditions opératoires de Charalambous, on obtient effectivement le chlorosulfate de trichloro-2.2.2 éthyle **4** avec un rendement de 93 %. La même réaction appliquée au tribromo-2.2.2 éthanol, CBr_3CH_2-OH, nous a permis aussi de préparer son chlorosulfate $CBr_3-CH_2-O-SO_2Cl$, **5**, thermiquement beaucoup moins stable que son homologue chloré et ne pouvant, de ce fait, être purifié par distillation. La teneur du produit brut ainsi obtenu est d'environ 95 %. Toutefois, nous sommes parvenus à le purifier par chromatographie sur alumine en utilisant comme éluant l'éther de pétrole.

Nous avons enfin confirmé la stabilité de la liaison C—O du chlorosulfate de trichloro-2.2.2 éthyle en examinant sa réactivité entre 50 et 80° vis-à-vis

d'agents nucléophiles comme le trichloréthanol et les phénols en présence de pyridine et avons observé qu'il conduit aisément au sulfate neutre de trichloro-2.2.2 éthyle et aux sulfates mixtes d'aryle et de trichloréthyle. Ces derniers sulfates mixtes sont identiques à ceux que l'on obtient par action des chlorosulfates d'aryle sur le trichloréthanol en présence de pyridine.

(*) Séance du 3 mai 1972.

(1) Partie III; partie II : *voir* référence (3).

(2) M. Hedayatullah, J. C. Lévêque et L. Denivelle, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1444.

(3) M. Hedayatullah, J.-C. Lévêque et L. Denivelle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972 (sous presse).

(4) W. Gerrard, *J. Chem. Soc.*, 1940, p. 218.

(5) W. V. Cohen, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 4021.

(6) F. G. Borgardt, A. K. Seeler et P. Noble Jr, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 2806.

(7) J. Charalambous, H. J. Davies, M. J. Frazer et W. Gerrard, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 1505; J. Charalambous, M. J. Frazer et W. Gerrard, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 5480.

(8) A. Sporzynski, *Arch. Chem., Farm.*, 2, 1935, p. 243.

Laboratoire de Chimie tinctoriale,
Conservatoire national
des Arts et Métiers,
292, *rue Saint-Martin,*
75003 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques sur la préparation et l'absorption dans l'ultraviolet moyen de quelques* N-*nitro*-2 *benzyloximes*. Note (*) de MM. **Panos Grammaticakis** et **Raoul Boyer**, présentée par M. Georges Champetier.

La nitration-2 des N-benzyloximes ne produit, en général, que l'apparition d'une inflexion (bande « nitrique ») sur leur front d'absorption avec un effet batho- et hyper-chrome très faible ou nul sur leur bande A. Le comportement de la N-benzylhydroxylamine envers les cétones n'est pas modifié par sa nitration-2.

Continuant les recherches chimiques et physiques de l'un de nous sur les oximes O- et N-substituées ([1]) (alkylées, arylées et acidylées), nous sommes conduits à étudier l'absorption dans l'ultraviolet moyen et le visible de quelques N-nitro-2 benzyloximes du type (I)

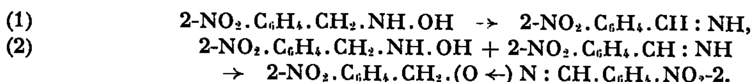
(I) 
$$2\text{-}NO_2.C_6H_4.CH_2.(O \leftarrow) N : CH.Ar$$

(où Ar = aryle ou groupement spectralement aryloïde).

La présente Note contient les principaux résultats concernant la préparation et l'absorption ([6]) dans l'ultraviolet des N-*nitro*-2-*benzyloximes* de : *benzaldéhyde* ([2]) [103° ([7]); aig. jaunâtres ([8])] et ses dérivés : *méthyl*-2- (93°), *méthyl*-3- (91°), *méthyl*-4- (118°), *triméthyl*-2.4.6- (168°), *chloro*-2- [103°; 1003 (4,31) ([9])], *chloro*-3- (118°), *chloro*-4- [112°; poudre jaunâtre; 997 (4,38)], *bromo*-2- (119°; poudre jaunâtre), *bromo*-3- [123°; 1013 (4,29)], *bromo*-4- (119°), *hydroxy*-2- [122°; cristaux jaunes; 896 (3,73), 1056 (4; 09)], *hydroxy*-3- (224°), *hydroxy*-4- (220°; poudre jaunâtre), *méthoxy*-2- 115°), *méthoxy*-4- [172°; aig. jaunâtres; 968 (4,43)], *nitro*-2- (150°; aig. jaunes), *nitro*-3- (194°; aig. jaunes) et *nitro*-4-*benzaldéhyde* (178°; poudre jaune), *cinnamaldéhyde* (108°; poudre jaune), *naphtalènaldéhyde*-1 (144°; poudre jaunâtre), *naphtalènaldéhyde*-2 (104°; poudre jaunâtre), *pyridinaldéhyde*-2 (129°; aig. jaunâtres), *pyridinaldéhyde*-3 (136°), *pyridinaldéhyde*-4 (143°) feuillets incolores) *furfuraldéhyde*-2 (122°; aig. jaunâtres) et *thiophènaldéhyde*-2 [114°; poudre jaune-verdâtre; 949 (4,29)].

Les N-nitro-2 benzyloximes des aldéhydes précédents ont été préparées, suivant la méthode utilisée pour l'obtention des N-benzyloximes, par traitement à chaud ou à froid des solutions alcooliques équimoléculaires de la N-nitro-2 benzylhydroxylamine (F 70°), obtenue suivant la méthode de préparation de la N-benzylhydroxylamine ([1]), et des aldéhydes correspondants (Rdt quantitatif). La nitration-2 de la N-benzylhydroxylamine, comme les autres substitutions étudiées sur son benzyle (phénylations, carboxylations, etc.; recherches inédites (P. Grammaticakis) ([1]) ne modifie pas son comportement chimique envers les cétones dans les conditions expérimentales étudiées; on obtient dans tous ces cas non pas les N-nitro-2 benzyloximes des cétones, mais, très souvent, la N-nitro-2 benzyloxime

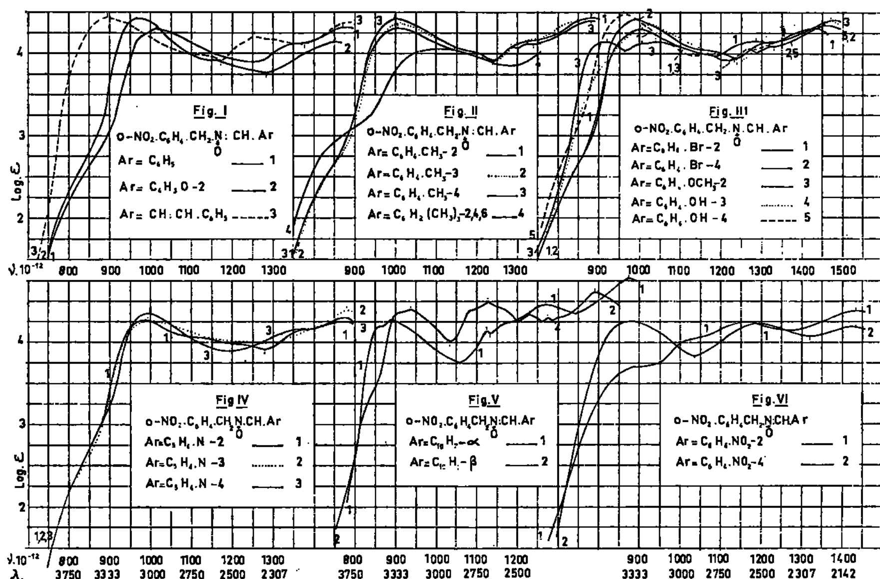
du nitro-2 benzaldéhyde selon le schéma probable :



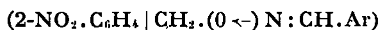
(1) $$\text{2-NO}_2.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}_2.\text{NH.OH} \rightarrow \text{2-NO}_2.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH:NH},$$

(2) $$\text{2-NO}_2.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}_2.\text{NH.OH} + \text{2-NO}_2.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH:NH}$$
$$\rightarrow \text{2-NO}_2.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}_2.(\text{O} \leftarrow)\,\text{N:CH.C}_6\text{H}_4.\text{NO}_2\text{-2}.$$

Le rôle des cétones dans le mécanisme de cette réaction sera étudié dans l'exposé des recherches de l'un de nous sur la réactivité des cétones avec les bases organiques azotées dans le cadre général des phénomènes halochromiques (transfert de charge, liaison hydrogène, etc.).



La comparaison des courbes à absorption des N-nitro-2 benzyloximes des aldéhydes étudiés (*fig.* I-VI) avec celles des autres dérivés azotés de ces mêmes aldéhydes ([3]) montre que, comme le $(\text{Ar} \mid \text{CH}_2.\text{Y})$, où $\mid \text{Ar}$ = aryle ; Y = aryle ou chromophore quelconque, le



$$(\text{2-NO}_2.\text{C}_6\text{H}_4 \mid \text{CH}_2.(\text{O} \leftarrow)\,\text{N:CH.Ar})$$

est faible. En accord avec ceci on constate que :

1° La nitration-2 du benzyle des N-benzyloximes des aldéhydes ne produit que l'apparition sur leur front d'absorption de la bande « nitrique » (inflexion) plus ou moins masquée par la bande « benzénique » suivante A et l'augmentation très faible ou nulle de la longueur d'onde ($0 \leq -\Delta\nu \leq 6$) et de l'intensité ($0 \leq \Delta \log \varepsilon \leq 0{,}07$) du maximum de cette bande A.

2° Le remplacement dans la N-nitro-2 benzyloxime du benzaldéhyde du phényle benzylidénique par d'autres groupements (alkyles, aryles ou spectralement aryloïdes) se traduit par des variations spectrales analogues à celles constatées pour le benzaldéhyde ([4]) et ses différents fonctionnels

azotés [(3) et (4)] et, plus généralement, pour les acidylbenzènes (5) [acidyle : COOH, COR (R = alkyle, aryle), SO_3H et ses dérivés, etc.] et leurs dérivés fonctionnels azotés.

Rappelons que les effets spectraux des substitutions sur le benzaldéhyde et les acidyl-benzènes sont, en général, amplifiés lorsqu'on passe à leurs dérivés fonctionnels azotés. Ainsi, par exemple, l'effet batho- et hypochrome très faible de la méthylation-2 du benzaldéhyde devient, en général, plus important pour ses dérivés fonctionnels azotés. Toutefois, contrairement à ce qu'on observe souvent pour la triméthylation-2.4.6 (ou la trichloration-2.4.6) des différents dérivés azotés du benzaldéhyde où l'effet est *batho-* et *hypo-chrome*, la triméthylation-2.4.6 (ou la trichloration-2.4.6) des oximes N-substituées (alkylées, arylées) se traduit, comme pour les composés « nitroniques » di-orthosubstitués, par un très important effet *hypo-* et *hypso-chrome*; la fréquence du max. A de la N-benzyloxime (ou de la N-nitro-2 benzyloxime du triméthyl-2.4.6 benzaldéhyde (ou du trichloro-2.4.6 benzaldéhyde) est voisine de celle de son oxime ($\simeq$ 1200).

3° Le passage des N-nitro-2 benzyloximes des aldéhydes à leurs dérivés isomères N-nitro-4 benzyloximes (10) se traduit, en général, par un effet batho-($0 \lesssim -\Delta\nu \lesssim 20$) et hyper-chrome ($0,1 \lesssim \Delta \log \varepsilon \lesssim 0,3$) sur leur bande « benzénique » A; ceci est en accord avec ce qu'on constate pour les nitrobenzènes monosubstitués isomères (*o*, *m*, *p*) avec un substituant non auxochrome.

Nous poursuivons ces recherches en vue d'étudier le domaine d'extension des relations spectrochimiques précédentes.

(*) Séance du 29 mai 1972.

(1) P. Grammaticakis, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1941, p. 101; 1951, p. 965; *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 741; 268, série C, 1969, p. 78.

(2) Kjellin et Kjuylerstjma, *Ber. d. chem. Ges.*, 30, 1897, p. 517.

(3) P. Grammaticakis, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 933 et références de ce mémoire.

(4) P. Grammaticakis, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1953, p. 821 et 865; 1954, p. 417; *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 278.

(5) P. Grammaticakis, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1953, p. 93 et 207; 1954, p. 92.

(6) Les mesures d'absorption des substances étudiées ont été effectuées sur leurs solutions dans l'alcool à 95 % et aux concentrations N/1 000, N/10 000, N/20 000, N/3 000 et N/30 000.

(7) Le premier nombre entre parenthèses indique le point de fusion (PF) sur le bloc Maquenne.

(8) Toutes les substances étudiées purifiées par cristallisation dans l'alcool, se présentent sous forme de très petits prismes (poudre) *incolores*, sauf indication contraire. Leur analyse élémentaire (C, H, O, N, Cl, Br, S) est en accord avec leur formule élémentaire.

(9) Le nombre (après le PF) et le suivant entre parenthèses indiquent respectivement la fréquence ($\nu.10^{-12}$) et le log ε du ou des max. A dans le cas de certains composés dont nous ne donnons pas la courbe d'absorption.

(10) Recherches inédites de l'un de nous (Grammaticakis) en collaboration avec Mme Monique Boileau.

Laboratoire
de Physique expérimentale moléculaire
de la Faculté des Sciences,
Tour 22,
11, *quai Saint-Bernard,*
75005 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Addition 1-4 des cuprates magnésiens et lithiques sur la mésityl-1 méthyl-3 butène-2 one. Mise en évidence des énolates cuivreux intermédiaires.* Note (*) de Mme **Henriette Rivière** et M. **Ping-Wah Tang**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

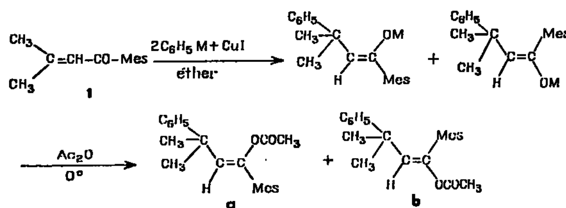
L'examen, après acétylation, de la configuration des énolates issus de l'addition 1-4 de P_1 et P_2 sur **1** a permis de mettre en évidence, d'une part, le rôle du métal associé (Mg ou Li) à l'organocuivreux, et, d'autre part, le passage par les énolates cuivreux. La configuration géométrique de ces derniers est très labile.

Les résultats précédemment obtenus [(1), (2)] montrent que les organocuivreux P_1 et P_2 issus des deux additions suivantes :



se comportent de façon analogue vis-à-vis des cétones α-éthyléniques (1) et vis-à-vis des chlorures d'acides [(1), (2)]. Ces résultats suggéraient que la nature du métal associé à l'organocuivreux, Mg dans P_1 et Li dans P_2 avait un rôle négligeable sur leur réactivité.

Pour préciser ce point, nous nous sommes proposé d'examiner la configuration des énolates métalliques formés intermédiairement. En effet, l'addition 1-4 sur **1** peut conduire à deux énolates isomères par rapport à la double liaison.



Nous préciserons, par la suite, la nature du cation M qui peut être Cu—, ou bien soit MgX avec P_1, soit Li avec P_2. Si le métal associé a un rôle négligeable, nous devons nous attendre à ce que P_1 et P_2 conduisent par addition 1-4 à la même proportion d'énolates. Pour doser les énolates formés, nous les avons transformés en acétates d'énols, car il est admis que, dans des conditions réactionnelles précises, la proportion d'acétates formés traduit la proportion d'énolates (3). La configuration des deux acétates isomères *a* et *b* a été attribuée à l'aide de corrélations déjà décrites [(4), (5), (6)].

TABLEAU

Conditions P_1 : 2 C_6H_5MgBr + CuI		Conditions P_2 : 2 C_6H_5Li + CuI	
5 mn à 0°	$\frac{a}{b} = \frac{54}{46}$	5 h à 0°	(*)
5 mn à 0° + 20 mn ou 3 h à 37°.	$\frac{a}{b} = \frac{65}{35}$	5 mn à 0° + 20 mn à 37°.	$\frac{a}{b} = \frac{75}{25}$ (**)
25 mn à 0° + 1 h à 37°	$\frac{a}{b} = \frac{54}{46}$	1 h ou 3 h à 37°	$\frac{a}{b} = \frac{75}{25}$

(*) Peu d'addition 1-4.
(**) Addition incomplète.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-dessus.

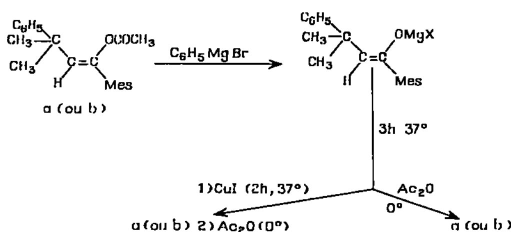
Nous observons :

— que le cuprate magnésien est plus réactif que le cuprate lithique, avec P_1 l'addition 1-4 est *totale* en 5 mn, alors qu'elle est négligeable en 5 h avec P_2; l'addition de celui-ci n'a lieu qu'à reflux de l'éther;

— que dans les mêmes conditions réactionnelles, les deux cuprates conduisent à des proportions différentes des deux acétates et donc des deux énolates;

— qu'avec P_1 la température modifie la proportion d'énolates. En effet, si, après 5 mn à 0°, *alors que l'addition* 1-4 *est terminée*, le mélange réactionnel est chauffé, la proportion des deux acétates varie. En revanche, le chauffage n'intervient plus lorsque le milieu réactionnel est laissé 25 mn à 0°. La confrontation de ces résultats montre que *les énolates présents après* 5 mn *à* 0° *sont différents de ceux obtenus après* 25 mn *à* 0° puisque, seuls les premiers sont isomérisables par la chaleur.

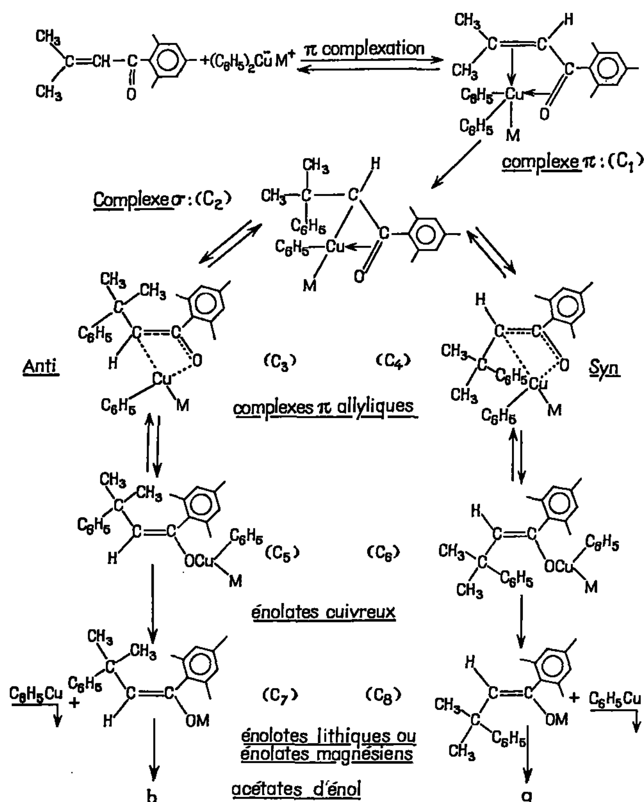
Afin de préciser la nature de l'énolate, cuivreux ou magnésien, qui subit l'isomérisation, nous avons examiné la stabilité des deux énolates magnésiens isomères vis-à-vis de la chaleur. Pour ce faire, nous avons effectué les réactions suivantes :



Nous avons constaté que l'acétate obtenu après cette série de réactions est identique à l'acétate de départ. Nous sommes donc conduits à admettre

que les entités résultant de l'addition 1-4 de P_1 sur 1 et s'isomérisant à ébullition de l'éther sont les énolates cuivreux et non les énolates magnésiens [7].

Or, les mécanismes proposés par House [8] et Casey [9] ne rendent pas compte du passage par les énolates cuivreux; aussi, sommes-nous amenés à proposer, par analogie avec les complexes du nickel [10] et du palladium [11], le processus suivant [12] (schéma) :



Ce schéma est basé sur l'hypothèse selon laquelle le cuivre peut se comporter comme un métal de transition : les énolates cupro-magnésiens (C_5 et C_6) peuvent, de ce fait, s'équilibrer à travers les différents complexes π allyles (C_3 et C_4) et σ (C_2) avant de conduire aux énolates magnésiens (C_7 et C_8).

La différence de comportement du cuprate lithique P_2, quant à la stabilité de la configuration stérique des énolates qu'il engendre, est probablement due au fait que l'équilibration des énolates cuprolithiques (C_5 et C_6) intermédiaires et leur transformation en énolates lithiques (C_7 et C_8) sont plus rapides que le transfert du phényle ($C_1 \rightarrow C_2$) [13].

Le mécanisme proposé peut rendre compte également de la plus grande réactivité du cuprate magnésien P_1 par rapport au cuprate lithique P_2. En effet, d'après ce schéma, les deux cuprates P_1 et P_2 conduiraient, la nature de M mise à part, au même complexe C_1 : or, le magnésium étant un meilleur acide de Lewis que le lithium, on peut penser qu'une coordination supplémentaire entre le magnésium et l'oxygène du carbonyle peut, en stabilisant C_1, augmenter sa concentration et, de ce fait, la vitesse globale conduisant aux énolates magnésiens.

(*) Séance du 15 mai 1972.

(1) N. T. Luong Thi et H. Rivière, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 587.

(2) N. T. Luong Thi, H. Rivière, P. P. Bégué et C. Forestier, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 2113.

(3) Pour obtenir uniquement la O-acétylation nous avons utilisé un gros excès d'agent acylant (5) et l'anhydride acétique. P. Angibeaud et M. J. Lagrange, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1506.

(4) J. J. Reihl, J. M. Lehn et F. Hemmert, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 224.

(5) H. O. House et V. Kramar, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 3362.

(6) J. P. Marets et H. Rivière, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 4320.

(7) Ces énolates cuivreux sont stables à 0°.

(8) H. O. House et W. F. Fischer, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 949.

(9) Ch. P. Casey et R. A. Boggs, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 2455.

(10) (*a*) Ch. A. Tolman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 6777; (*b*) H. Felkin et G. Swierczewski, *Tetrahedron Letters*, 1972 (sous presse).

(11) R. F. Heck, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 6707; (*b*) Y. Fujiwara, I. Moritani, S. Danno, R. Asano et S. Taranishi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 7166.

(12) M. H. Felkin, I. C. S. N., 91-Gif-sur-Yvette, nous a suggéré cette analogie.

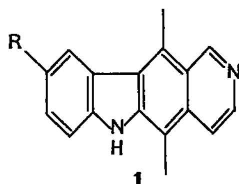
(13) Contrairement à M = MgX, l'absence de liaison coordinative Li-oxygène pourrait permettre une équilibration plus rapide de ces énolates cuivreux [C_5, C_6 M = Li].

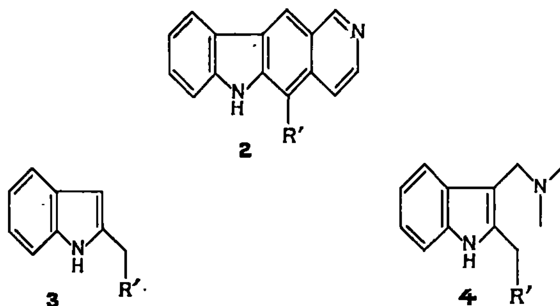
C. N. R. S.,
Institut
de Chimie des Substances naturelles,
91-Gif-sur-Yvette, Essonne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Une nouvelle synthèse du système* 6 H-*pyrido*-(4.3 *b*) *carbazolique*. Note (*) de MM. François Le Goffic [1], Alain Gouyette et Alain Ahond, présentée par M. Jacques Tréfouël.

En milieu acétique, la benzyl-1 (éthyl-2′ scatyl)-3 pipéridone-4 est cyclisée en système tétracylique que l'on aromatise en 6 H-pyrido-(4.3 *b*) carbazole.

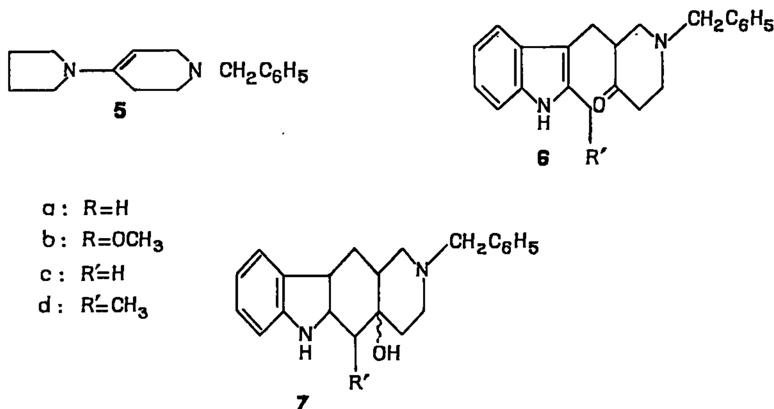
L'intérêt biologique, et particulièrement, antitumoral des alcaloïdes ellipticine (**1** *a*) et méthoxy-9 ellipticine (**1** *b*) [2] nous a conduits à développer une synthèse nouvelle et efficace du système 6 H-pyrido-(4.3 *b*) carbazolique (**2**) alcoylé sur le carbone 5 en vue de rechercher notamment une explication au mode d'action de ce type de composés. Deux séries de produits ont été synthétisées pour lesquels R′ = H et R′ = CH_3. Le rendement global atteint dans les deux cas 35 à 40 %.





Le méthyl-2 indole (**3** *c*) est transformé en gramine (**4** *c*), F 118-120° (86 %) par le formol et la diméthylamine. Ce produit est alors soumis à l'action de l'énamine (**5**) dans le dioxanne bouillant ce qui le transforme en benzyl-1 (méthyl-2′ scatyl)-3 pipéridone-4 (**6** *c*), F 123-124° (73 %). L'acide acétique anhydre, chauffé au reflux isomérise cette cétone en alcool (**7** *c*) (83 %) que nous n'avons pas purifié mais oxydé par chauffage dans

la décaline en présence de palladium sur charbon. On obtient ainsi après purification le 6 H-pyrido-(4.3 *b*) carbazole (**2** *c*) identique en tous points au même produit déjà décrit dans la littérature ([3]).



L'éthyl-2 indole (**3** *d*), $\acute{E}_{0,1}$ 115-118°; F 50° (78 %) est obtenu par la réaction de Madelung ([4]) et transformé en gramine (**4** *d*), F 119-121° (80 %). Ce dernier produit conduit par action de l'énamine (**5**) à la pipéridone (**6** *d*), F 115-116° (68 %) que l'on cyclise à l'aide d'acide acétique en alcool (**7** *d*). Son oxydation par le palladium sur charbon dans la décaline à reflux donne la 11-nor ellipticine (**2** *d*) ou méthyl-5 6 H-pyrido-(4.3 *b*) carbazole, F 290° (65 %).

Tous les produits nouveaux mentionnés ci-dessus ont des analyses quantitatives convenables et des valeurs spectrales (ultraviolet, infrarouge, RMN, masse) en accord avec les structures proposées.

(*) Séance du 8 mai 1972.

([1]) Nouvelle adresse : École Normale Supérieure, Laboratoire de Chimie, 24, rue Lhomond, 75-Paris, 5e.

([2]) J. Le Men, M. Mayat, G. Mathe, J. C. Guillon, E. Chenu, M. Humblot et Y. Masson, *Rev. Europ. Études Clin. et Biol.*, 15, 1970, p. 534-538; E. Garcia-Giralt et A. Maciera Coelho, *Ibid.*, p. 539-541; G. Mathe, M. Mayat, F. de Vassal, L. Scharzenberg, M. Schneider, J. R. Schlumberger, C. Jasmin et C. Rosenfeld, *Ibid.*, p. 541-545.

([3]) G. B. Marini Bettolo et J. Schmutz, *Helv. Chim. Acta*, 42, 1959, p. 2146.

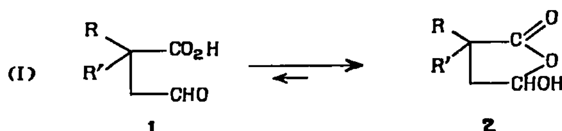
([4]) O. S., Coll. III, p. 597.

Institut Pasteur,
Service de Chimie thérapeutique,
28, rue du Docteur-Roux,
75015 Paris.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivités comparées des isomères cycle-chaîne de quelques acides et esters γ-aldéhydes succiniques α-gem-disubstitués vis-à-vis des organomagnésiens.* Note (*) de MM. Hervé des Abbayes, François Salmon-Legagneur et Mme Cécile Neveu, présentée par M. Henri Normant.

L'iodure de méthylmagnésium agit sélectivement sur la fonction aldéhyde des acides ou des esters γ-aldéhydes succiniques α-gem-disubstitués. Les acides ou les esters γ-alcools obtenus se lactonisent spontanément en méthyl-4 butyrolactones-2.2 substituées. L'action de ce magnésien sur les γ-méthoxylactones isomères cycliques des esters-aldéhydes précédents fournit uniquement les acides méthoxy-4 pentanoïques-2.2 disubstitués correspondants. La stéréochimie de ces réactions est envisagée.

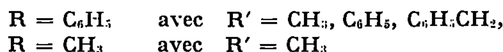
Dans une Note précédente [1], il a été montré que les acides γ-aldéhydes succiniques α-gem-disubstitués **1** sont, en fait, en équilibre tautomérique (I) avec leur forme hydroxylactonique **2**, et que cet équilibre est fortement déplacé vers la forme **2**, au point que la forme **1** est indécelable par les moyens spectroscopiques usuels.



Les dérivés méthylés isomères **3** et **4** correspondant aux structures **1** et **2** sont aisément accessibles; ils ne sont pas en équilibre.



L'objet de la présente Note est d'étudier la réactivité de ces différentes formes vis-à-vis des organomagnésiens et d'envisager l'aspect stéréochimique de ces réactions. On se limitera aux natures de R et de R' suivantes :

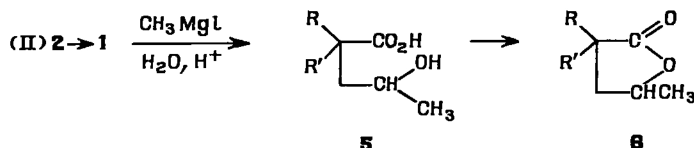


$R = C_6H_5$ avec $R' = CH_3$, C_6H_5, $C_6H_5CH_2$,
$R = CH_3$ avec $R' = CH_3$

et à l'action de l'iodure de méthylmagnésium.

Action de CH_3MgI. — *a. Sur les acides-aldéhydes* **1**. — Une étude préalable montre que l'équilibre (I), observé initialement dans un solvant protique à des pH variables [2], persiste dans l'éther anhydre : le diazo-

méthane réagit en effet sélectivement sur la forme **1** pour fournir quantitativement l'ester-aldéhyde **3**. L'iodure de méthylmagnésium agit également sur la forme **1** pour conduire à l'acide-alcool **5** qui se cyclise spontanément en lactone **6** [schéma (II)].



La sélectivité d'action de CH_3MgI sur la fonction aldéhyde est observée dans tous les cas étudiés ici. La forme **2** ne paraît pas intervenir dans cette réaction. Les lactones **6** obtenues figurent au tableau I.

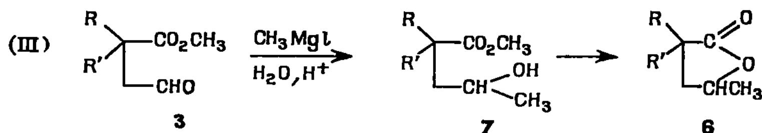
Tableau I

Méthyl-4 butyrolactones-2.2 disubstituées **6**

R	R'	Formule	F (°C)
C_6H_5	C_6H_5	$C_{17}H_{16}O_2$ (³)	115
C_6H_5	$C_6H_5CH_2$	$C_{18}H_{18}O_2$	86
C_6H_5	CH_3	$C_{12}H_{14}O_2$	liq.
CH_3	CH_3	$C_7H_{12}O_2$	44-45

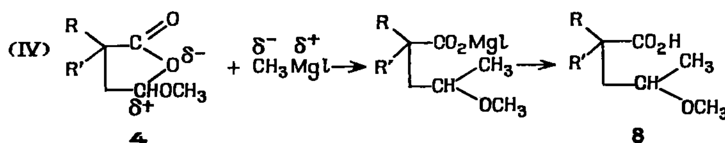
b. Sur les formes isomères **3** *et* **4**. — Les formes **3** et **4** présentent des réactivités nettement différenciées, excluant un équilibre dans le milieu éthéré.

L'iodure de méthylmagnésium en excès dans l'éther à reflux réagit sélectivement sur la fonction aldéhyde de la forme **3** si la substitution en α du groupement ester produit un encombrement stérique suffisant ($R = C_6H_5$, $R' = C_6H_5$ ou $C_6H_5CH_2$). Dans les autres cas, la sélectivité subsiste en opérant à basse température (0°C pour $R = CH_3$, $R' = C_6H_5$ et — 15°C pour $R = R' = CH_3$). Dans ces conditions, la lactone **6** est isolée par suite de la transestérification interne spontanée de l'ester-alcool **7** formé [schéma (III)].



Contrairement aux résultats obtenus généralement avec les lactones, CH_3MgI ne réagit pas sur le dipôle carbonyle des méthoxylactones **4**.

La nature du produit **8** isolé quantitativement conduit à proposer une addition exclusive du type suivant (IV).



Les acides γ-éthers **8** obtenus figurent au tableau II.

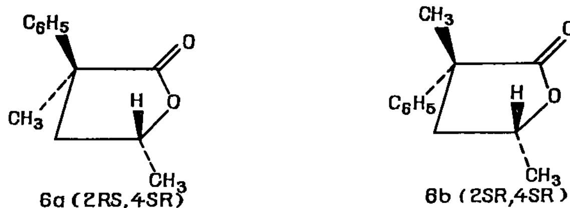
TABLEAU II

Acides méthoxy-4 pentanoïques-2.2 disubstitués **8**

R	R′	Formule	F (°C)
C_6H_5	C_6H_5	$C_{18}H_{20}O_3$	139
C_6H_5	$C_6H_5CH_2$	$C_{19}H_{22}O_3$	88
C_6H_5	CH_3	$C_{13}H_{18}O_3$	liq.
CH_3	CH_3	$C_8H_{16}O_3$	»

ASPECT STÉRÉOCHIMIQUE. — Les réactions précédentes sont diastéréogènes si R est différent de R′. Les premiers résultats stéréochimiques présentés ici se limitent au cas où $R = C_6H_5$ et $R' = CH_3$.

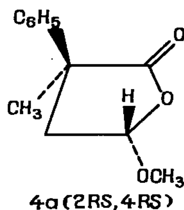
a. Action de CH_3MgI *sur les acides-aldéhydes* **1** *et les esters-aldéhydes* **3**. — La lactone **6** obtenue à partir des composés **1** et **3** existe sous deux formes stéréoisomères **6** *a* et **6** *b*. Les attributions de configuration ont été établies par RMN; les dosages des deux lactones ont été réalisés conjointement par RMN et chromatographie en phase vapeur.



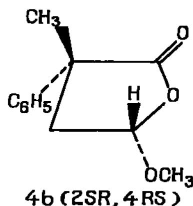
L'isomère prédominant reste le même que le composé de départ, soit **1** ou **3** : **6** *a*, 40 %; **6** *b*, 60 %.

On remarquera que la lactone majoritaire (C_6H_5 et CH_3 en position *cis*) n'est pas celle qui est stériquement favorisée (C_6H_5 et CH_3 en position *trans*).

b. Réaction de CH_3MgI *sur les deux stéréoisomères de la méthoxylactone* **4**. — Les deux stéréoisomères **4** *a* et **4** *b* de la méthoxylactone **4** ont été séparés par chromatographie sur couche épaisse de gel de silice.



4a (2RS, 4RS)



4b (2SR, 4RS)

L'attribution de configuration a été réalisée par RMN. L'action de CH_3MgI est stéréosélective : l'isomère **4** *a* conduit aux deux diastéréoisomères de l'acide-éther **8** dans les proportions 70-30 %, tandis que l'isomère **4** *b* donne les proportions 40-60 % (dosées par RMN).

L'ensemble de ces résultats sera discuté dans un Mémoire ultérieur.

(*) Séance du 15 mai 1972.

(1) H. des Abbayes, F. Salmon-Legagneur et C. Neveu, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 302.

(2) H. des Abbayes, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 3671.

(3) J. Attenburrow, J. Elks, B. A. Hems et K. N. Speyer, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 510.

Département de Physique cristalline et Chimie structurale, (Laboratoire de Chimie organique A), *Faculté des Sciences, avenue du Général-Leclerc, 35-Rennes-Beaulieu, Ille-et-Vilaine.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Transposition d'éthers d'allyle et de fluorovinyle à basse température. Synthèse d'acides, esters ou amides α-chloro α-fluoro γ-éthyléniques.* Note (*) de MM. Jean F. Normant, Olivier Reboul, Raymond Sauvetre et Jean Villieras, présentée par M. Henri Normant.

L'éther d'allyle et de difluorochlorovinyle subit une transposition de Claisen dès — 35° en fluorure d'acide correspondant. Ce dernier peut être transformé en esters ou amides avec de bons rendements.

La transposition de Claisen des éthers d'allyle et de vinyle s'effectue vers 200° ([1]). La présence de groupements électronégatifs sur le reste vinyle permet d'abaisser ce seuil à 0, + 50° : ce phénomène a été mis en évidence sur des squelettes azotés $-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-CH_2-O-\underset{N\langle}{\overset{}{C}}=\overset{|}{C}-$ ([2]), oxygénés $-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-CH_2-O-\underset{OR}{C}=C\langle$ ([3]) ou perfluorés [([4]), ([5])] :

$$\begin{matrix}CF_3\\CF_3\end{matrix}\rangle C=CF-O-CH_2-CH=CH_2 \quad \mathbf{1}$$

$$\xrightarrow[\text{alcool allylique}]{t \leq +50°} CH_2=CH-CH_2-C(CF_3)_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2-CH=CH_2 \quad \mathbf{3}$$

Krespan ([5]) a obtenu l'ester **3** en condensant l'alcool allylique en présence de potasse sèche sur le perfluoroisobutène dès 50°C. Le schéma réactionnel postulé est le suivant :

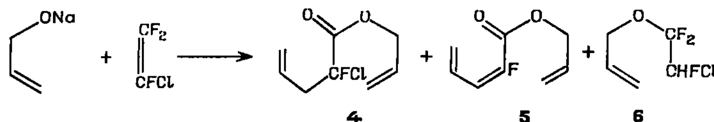
$$CH_2=CH-CH_2-OH+(CF_3)_2C=CF_2$$
$$\longrightarrow CH_2=CH-CH_2-O-C(CF_3)_2-CHF_2 \xrightarrow{-HF} \mathbf{1}$$
$$\mathbf{1} \xrightarrow{\text{Claisen}} \left[CH_2=CH-CH_2-C(CF_3)_2-C\begin{matrix}{}^{\nearrow}O\\{}_{\searrow}F\end{matrix}\right] \rightarrow \mathbf{3}$$
$$\mathbf{2}$$

Dans les conditions de l'expérience, le fluorure d'acide ne pouvait être isolé, la réaction ayant lieu en une étape, en présence d'alcool allylique; et d'un point de vue synthétique, seul l'ester d'allyle pouvait être obtenu avec un rendement moyen (15 %).

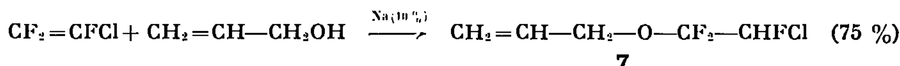
Dans le cadre d'une étude des substitutions nucléophiles de polyfluoroéthylènes, nous avons observé un phénomène voisin lors de l'action de l'allylate de sodium sur le trifluorochloroéthylène. Mais nos conditions

opératoires permettent, d'une part de mettre en évidence un fluorure d'acide analogue à **2** et, d'autre part, de le transformer à volonté et avec de bons rendements en esters, acide ou amides correspondants.

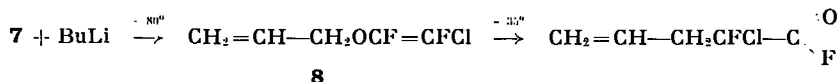
L'action de l'allylate de sodium sur le trifluorochloro-éthylène à 0° dans le THF mène à un mélange de trois produits **4**, **5**, **6**.



La présence de **6** (25 %) est surprenante en milieu aprotique, et laisse supposer que le solvant cède un hydrogène au carbanion issu de l'addition d'allylate au Kell F par un processus ionique ou radicalaire. **4** (16 %) correspond au produit de transposition **3** de Krespan et **5** (2 %) vient d'une élimination de HCl en milieu basique à partir de **4**. L'utilisation d'un excès (2/1 ou 3/1) d'allylate améliore le rendement en **5** qui reste cependant moyen (17 %). Diverses méthodes énergiques sont décrites dans la littérature pour éliminer HF à partir de composés analogues à **6** mais nécessitent des températures élevées. Nous avons observé que le butyl-lithium permet cette élimination rapidement et quantitativement dès — 78°, d'où un accès aisé à **8** :

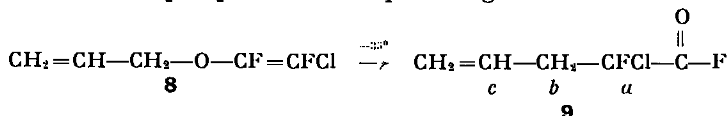


On peut ne pas isoler **7** et traiter directement le produit de la réaction par le butyl-lithium :



L'addition de chlorure de benzoyle au mélange **7** + C_4H_9Li après 10 mn de contact ne permet d'isoler, après traitement, aucun produit qui dériverait de l'action du lithien non consommé par **7** sur le chlorure d'acide (cétone ou alcool).

La réaction entre **7** et le butyl-lithium en sonde de RMN refroidie à — 78° permet d'identifier l'éther **8** sous les deux formes *cis* et *trans*, donnant naissance chacune à deux doublets (J_{FF} respectivement égaux à 38 et 118 Hz). Par réchauffement du mélange, il apparaît que dès — 35°, **8** se transforme en quelques minutes pour engendrer **9** :



Ce dernier est aisément détecté par le signal de F_a couplé (triplet) avec les deux hydrogènes voisins, et en RMN du proton, ces derniers apparaissent sous forme d'un doublet de doublet ($J_{H_b H_c} = 6$ Hz, $J_{HF} = 20$ Hz).

Le fluorure d'acide ainsi formé en absence d'allylate de sodium peut être caractérisé en infrarouge par la fréquence $\nu_{C=O} = 1790$ cm^{-1} mais ne peut être isolé en quantité importante par distillation ($É_{15}$ 40-45°) étant donnée sa fragilité.

Il est cependant stable en solution et peut être hydrolysé en acide correspondant, converti en ester à l'aide de $RO^{\ominus}$, ou en amide par action de 2 équiv d'amine. Le tableau suivant résume les caractéristiques de ces condensations :

$$CF_2{=}CFCl + CH_2{=}CH{-}CH_2OH \xrightarrow[(3)\ Z^-\ \text{ou}\ ZH]{(1)\ Na\ 10\,\%\quad (2)\ BuLi} CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CFCl{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}Z$$

Z⁻ (ZH)	Produit formé	Rdt* (%)	É (°C/mmHg)	n_D^{20}	Infrarouge ν (cm⁻¹)
H_2O.........	CFCl COOH	80	59-60/0,02	1,4345	CO 1740; C=C 1640
CH_3O^-......	CFCl $COOCH_3$	65	60/12	1,4230	CO 1765; C=C 1640
$(C_2H_5)_2NH$...	CFCl $CON(C_2H_5)_2$	80	54-55/0,7	1,4545	CO 1655

* par rapport à 7.

Les spectres de masse de ces différents produits seront décrits ultérieurement. Nous généralisons actuellement cette étude au cas où l'oléfine de départ présente un nombre varié d'atomes de fluor et de groupes électronégatifs et où elle est opposée à des alcools allyliques et propargyliques de classe variée.

La firme Ugine-Kuhlmann a mis à notre disposition le trifluorochloroéthylène.

(*) Séance du 15 mai 1972.
(1) L. Claisen, *Chem. Ber.*, 45, 1912, p. 3157.
(2) J. Ficini et C. Barbara, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 6425.
(3) S. M. Mac Elvain, M. I. Anthes et S. H. Shapiro, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 2525.
(4) L. I. Zakharkin, *Zh. Obshei. Khim.*, 41, 1971, p. 817.
(5) C. G. Krespan, *Tetrahedron*, 23, 1967, p. 4243.

Équipe de Recherche associée au C. N. R. S.,
J. F. N., O. R., et R. S. :
Laboratoire de Chimie des Organoéléments;
J. V. :
Laboratoire de Synthèse organique, Université Paris VI,
Tour 44,
11, *quai Saint-Bernard,*
75005 *Paris.*

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Dépolymérisation, par voie chimique ménagée, du lipide β-hydroxybutyrique (ou PHB) de* Bacillus megaterium. *Étude des polymères.* Note (*) de MM. **Bernard Hauttecœur, Michel Jolivet** et **Raymond Gavard**, transmise par M. Jacques Pochon.

Certaines propriétés des Polymères provenant de la dépolymérisation partielle du PHB de *Bacillus megaterium* ont été étudiées par chromatographie sur papier, fractionnement dans des solvants organiques et chromatographie sur colonne de DEAE-cellulose. Ils sont ainsi rendus plus homogènes et débarrassés des tous premiers termes de la macromolécule ou oligomères.

Dans la Note précédente [1] nous avons décrit une technique expérimentale permettant la dépolymérisation du poly-β-hydroxybutyrate (PHB) extrait de *Bacillus megaterium*, en une série de produits (polymères), P_1, P_2 et P_3 homologues, différant entre eux, uniquement par leur degré de polymérisation.

Cette publication révèle quelques propriétés caractéristiques présentées par ces polymères et montre plus particulièrement que tout polymère préparé par saponification ménagée du PHB ne correspond pas à une structure chimique définie mais comporte, en réalité, tout un ensemble de molécules à divers degrés de polymérisation.

Structure chimique. — Les spectres infrarouges des différents polymères P_1, P_2 et P_3 sont tout à fait similaires à celui du lipide brut (PHB) montrant en particulier les bandes caractéristiques des groupements fonctionnels carbonyle et hydroxyle, l'intensité des absorptions étant d'autant plus forte que le degré de polymérisation est plus faible. Cette analogie univoque de structure entre les polymères et le PHB se trouve confirmée chimiquement par leur saponification totale qui donne uniquement l'acide D (—)-β-hydroxybutyrique caractérisé par son sel de *p*-bromobenzylisothiouronium :

F 130°. Analyse : $C_{12}H_{17}O_3N_2SBr$ (349), calculé %, C 41,26; H 4,87; N 8,02; trouvé %, C 41,17; H 4,84; N 7,90.

Solubilité. — Si les polymères P_1, P_2 et P_3 sont solubles dans les mêmes solvants que le PHB (chloroforme notamment) mais beaucoup plus facilement, les polymères P_2 et P_3, moins polymérisés, peuvent être dissous dans de nouveaux solvants. Ainsi les polymères P_2 à F < 110° sont solubles à chaud dans l'alcool éthylique mais restent insolubles dans l'éther, alors que les polymères P_3 à F < 90° sont solubles dans l'éther mais demeurent insolubles dans l'hexane.

HÉTÉROGÉNÉITÉ DES POLYMÈRES. — La relative complexité du mélange hétérogène appelé « polymère » à laquelle aboutit la saponification ménagée du PHB a été mise en évidence par trois procédés différents dont les résultats rassemblés ci-dessous ont permis finalement de purifier les produits bruts de la dépolymérisation.

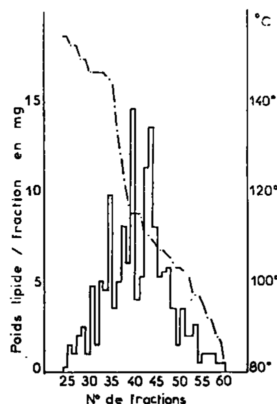


Fig. 1

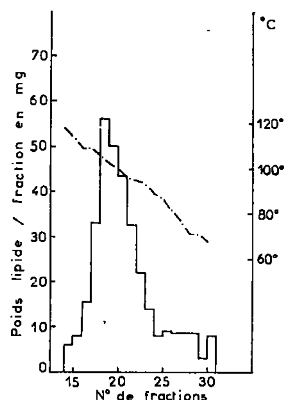


Fig. 2

Fig. 1

Diagramme d'élution I. — Colonne « DEAE-cellulose » (3 × 35 cm), forme acétate. — *Polymère* P_2 : F 113-115°; poids : 165 mg. — *Solvant* : $CHCl_3$/MeOH 4/1 contenant 20 ml d'ammoniaque par litre et rendu 0,05 N en acétate d'ammonium. Fractions de 5 ml. —— courbe pondérale; —·—· courbe des points de fusion.

Fig. 2

Diagramme d'élution II. — Colonne « DEAE-cellulose » (3 × 18,5 cm), forme acétate. — *Polymère* P_3 : F 95-96°; poids : 340 mg. — Solvant, fractions et courbes identiques au diagramme I.

A. *Chromatographie sur papier.* — Bien qu'ayant affaire à des corps très lipophiles, de poids moléculaires relativement élevés, nous avons réussi à trouver des solvants qui permettent la migration relative des polymères P_1, P_2 et P_3 sur papier « Whatman n° 1 ». Les R_f caractérisant ces déplacements sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I

Solvant	Polymères P_1	P_2	P_3
m-crésol/diisobutylcétone/méthanol (100 : 35 : 20)........	0,57	0,75	0,85
m-crésol/chlorure de méthylène/méthanol (80 : 70 : 20)...	0,60	0,81	0,83

Si l'on modifie la polarité générale des deux types de solvants on n'obtient plus, après révélation, des tâches aux contours nettement définis mais une série de taches fortement étirées et peu séparées qui montrent l'hétérogénéité des polymères.

B. *Fractionnement à l'aide de solvants organiques.* — La diversité dans la composition des différentes « familles » entrant dans la constitution de chaque type de polymères peut être observée par leur précipitation fractionnée au moyen de solvants organiques dans lesquels ils sont plus ou moins solubles selon leur degré de polymérisation. L'exemple suivant illustre cette méthode (tableau II).

TABLEAU II

Polymère fractionné P_3 (F 132-135°; poids : 800 mg)

Obtention	Fractions	F (°C)	Poids (mg)	Rdt (%) (*)
1re *précipitation :*				
1 vol. solution $CHCl_3$, 1 vol. alcool éthylique............................	F_1	141-143	325	40
2e *précipitation :*				
Surnageant de F_1 additionné de 3 vol. d'alcool éthylique..................	F_2	131-133	400	50
3e *précipitation :*				
à l'éther éthylique du surnageant de F_2 après concentration totale et dissolution dans le chloroforme du résidu........	F_3	111-113	34	4
4e *précipitation :*				
à l'hexane du surnageant de F_3 traité comme ci-dessus....................	F_4 (**)	98-100	12	1,5

(*) Rendement calculé par rapport au polymère fractionné.

(**) Le surnageant de F_4 contient encore des polymères de très faible degré de polymérisation (octamère à décamère) et les oligomères (dimère à heptamère) qui expliquent la perte apparente du polymère fractionné.

La chromatographie sur papier de ces différentes fractions dans le solvant *m*-crésol/diisobutylcétone/méthanol (30 : 35 : 20) montre que chacune d'elles est encore relativement hétérogène.

C. *Chromatographie sur colonne de DEAE-cellulose.* — G. Rouser et coll. (2) ont trouvé que cet échangeur, mis sous forme acétate convient parfaitement pour séparer des lipides légèrement polaires, porteurs de groupements ionisables, dans un milieu non aqueux. Nous avons donc, compte tenu de la structure chimique des polymères, utilisé cette méthode beaucoup plus élaborée pour fractionner chacun des différents types de polymères en leurs constituants. L'examen des deux diagrammes d'élution I et II de polymère P_2 et P_3 (*fig.* 1 et 2) met bien en évidence que

tout polymère donné est composé d'un ensemble de molécules de structure analogue mais possédant des longueurs de chaîne carbonée différente.

La chromatographie de polymères variés (150 à 80°) sur de telles colonnes a permis d'en tirer les observations suivantes :

— Il s'établit une certaine répartition statistique, de part et d'autre du point de fusion du polymère chromatographié, des différentes espèces chimiques entrant dans sa composition.

— Les polymères P_2 sont plus hétérogènes dans leur composition que les polymères P_1 ou P_3.

Par la chromatographie des polymères du type P_2 à F < 100°, on peut isoler des polymères à F 65-70° dont nous montrerons ultérieurement qu'ils correspondent à l'octamère et nonamère notamment.

— Le degré de polymérisation des molécules contenues dans chaque fraction éluée s'avère assez homogène, la reprécipitation à l'éther éthylique de leur solution chloroformique laissant leur point de fusion inchangé, indiquant l'absence de très petits polymères qui sont solubles dans ce solvant.

— Enfin, par chromatographie sur couche mince de silice G préparée selon la technique de Peifer ([3]), modifiée pour s'appliquer aux dimensions 20×20 cm, dans le solvant : chloroforme/ammoniaque conc./méthanol (7 : 4 : 1), les fractions lipidiques éluées d'une colonne se montrent totalement exemptes d'oligomères (dimère au pentamère). En effet, dans ce solvant, les R_f pour ces deux séries d'homologues s'établissent ainsi :

Oligomères : $0,11 < R_f < 0,45$;
Polymères : $0,50 < R_f < 0,85$.

Conclusion. — L'intérêt de ces résultats est de montrer qu'à partir des polymères libérés par saponification ménagée du PHB, on peut isoler, à l'échelle préparative, de nouveaux polymères analogues mais dont les points de fusion traduisent beaucoup mieux le degré réel de polymérisation des molécules et, par l'absence de toute trace d'oligomères (notamment du dimère) de les rendre aptes à contribuer aux études biologiques — purification et spécificité d'enzyme.

(*) Séance du 24 mai 1972.

([1]) *Comptes rendus*, 274, série D, 1972, p. 2729.
([2]) G. Rouser, A. J. Bauman, G. Kritchevsky, D. Heller et John O' Brien, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 38, 1961, p. 544.
([3]) J. Peifer, *Mikrochemica Acta*, 1962, p. 529.

Laboratoire d'Enzymologie,
Institut Pasteur,
Service de Microbiologie et Biochimie
des Milieux naturels,
78-« *Les Metz* » *par Jouy-en-Josas,*
Yvelines.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Proposition d'une nouvelle méthode d'identification et de détermination de la stabilité de complexes présents dans des mélanges de sels fondus, par spectrophotométrie d'absorption.* Note (*) de Mme **Helena Bastos**, MM. **André Fontana** et **René Winand**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'identification des complexes et la détermination de leur constante d'équilibre en solutions aqueuses et organiques peuvent être effectuées par la méthode bien connue de Job [1].

Rappelons que cette méthode consiste à étudier, entre autres, l'absorbance de différentes solutions du complexe, obtenues en mélangeant deux solutions mères équimoléculaires des composants du complexe. Le solvant des deux solutions mères ne peut pas participer à la formation du complexe, et le mélange est supposé s'effectuer sans variation de volume. Le maximum de concentration du complexe coïncide alors avec le maximum des absorbances corrigées. On peut en déduire la stœchiométrie du complexe ainsi que sa stabilité.

Dans le cas de mélanges de sels fondus qui ne peuvent pas se faire avec un support inerte (solvant), la méthode de Job n'est évidemment plus applicable. Il en sera de même lorsque le mélange s'effectue avec une variation de volume. Cette situation se retrouve par exemple dans le cas où l'on veut étudier un complexe du type $NiCl_4Na_2$ existant dans les mélanges $NaCl$-$NiCl_2$.

Nous proposons ici une méthode d'identification des complexes ainsi qu'une méthode de calcul de leur stabilité dans l'hypothèse où la solution finale se comporte idéalement au point de vue moléculaire.

Cette méthode est susceptible d'être appliquée à toute propriété du mélange qui est additive par rapport à ses constituants, et en particulier à l'absorbance du mélange.

Soit la réaction de formation d'un seul complexe $A_a B_b$, obtenu par le mélange de n_A^0 moles de A et n_B^0 moles de B :



(1) $$_aA + {}_bB \rightleftharpoons A_a B_b$$ (*a* et *b* sont des entiers positifs).

Pour simplifier les notations, désignons le complexe $A_a B_b$ par C.

Lorsque le mélange est terminé, on a à l'équilibre n_A moles de A, n_B moles de B et n_C moles du complexe. Le nombre total de moles à l'équilibre vaut

$$n = n_A + n_B + n_C.$$

L'absorbance du mélange effectué vaut

(2) $$A_s = \frac{l}{V} \quad (\varepsilon_A n_A + \varepsilon_B n_B + \varepsilon_C n_C),$$

A_s correspond à l'absorbance de la solution;

ε_A, ε_B et ε_C sont les coefficients d'extinction molaire de A, B et C (fonctions de la longueur d'onde λ);

V est le volume total du mélange final;

l est la longueur de la solution traversée par le rayonnement incident.

Effectuons les mélanges de A et B de sorte que le nombre initial total de moles (n^0) reste constant :

(3) $$n^0 = n^0 + n_B^0 = \text{Cte}.$$

Posons

(4) $$N_B^0 = \frac{n_B^0}{n^0},$$

(5) $$N_A^0 = \frac{n_A^0}{n^0} = 1 - N_B^0$$

ou

(6) $$n_B^0 = N_B^0 \, n_0,$$

(7) $$n_A^0 = (1 - N_B^0) \, n^0.$$

Effectuons un bilan matière correspondant à la réaction de formation du complexe suivant l'équation (1), à partir de n_A^0 moles de A et de n_B^0 de B :

(8) $$n_A^0 = n_A + a n_C,$$

(9) $$n_B^0 = n_B + b n_C,$$

(10) $$n = n_A + n_B + n_C = n^0 + n_C (1 - a - b).$$

Substituant (8) et (9) en (2), on a pour l'absorbance de la solution

(11) $$A_s = \frac{l}{V} \{ \varepsilon_A n_A^0 + \varepsilon_B n_B^0 + (\varepsilon_C - a \varepsilon_A - b \varepsilon_B) n_C \}.$$

Le terme $l(\varepsilon_C - a\varepsilon_A - b\varepsilon_B)(n_C/V)$ est proportionnel à la concentration du complexe n_C/V.

Ce terme peut être obtenu en corrigeant l'absorbance mesurée par un blanc (A_0) défini comme suit :

(12) $$A_0 = \frac{l}{V} \{ \varepsilon_A n_A^0 + \varepsilon_B n_B^0 \} = l \varepsilon_A \frac{n_A^0}{V'} \frac{V'}{V} + l \varepsilon_B \frac{n_B^0}{V''} \frac{V''}{V} = (A_0)_A \frac{V'}{V} + (A^0)_B \frac{V''}{V},$$

où

$(A_0)_A$ correspond à l'absorbance de A pur $= l \varepsilon_A (n_A^0/V')$;

$(A_0)_B$ correspond à l'absorbance de B pur $= l \varepsilon_B (n_B^0/V'')$;

V' est le volume occupé par n_A^0 moles de A;

V'' est le volume occupé par n_B^0 moles de B.

Nous pouvons ainsi définir une absorbance corrigée Y_C (fonction de λ) :

(13) $$Y_C = A_s - A_0 = \frac{l}{V} (\varepsilon_C - a \varepsilon_A - b \varepsilon_B) n_C.$$

L'analyse des spectres d'absorption corrigés devrait permettre de choisir la longueur d'onde où le complexe absorbe, pour autant que l'on ne soit pas gêné par l'absorption des corps A et B.

Lorsqu'on réalise différents mélanges de A et de B caractérisés par une fraction molaire initiale N_B^0, le maximum de concentration n_C/V du complexe ne correspond pas au maximum du nombre de moles du complexe formé n_C parce que le volume V du mélange final n'est pas constant. Nous proposons donc d'étudier la variation de VY_C en fonction de N_B^0, le maximum de la courbe obtenue correspondant alors au nombre maximal n_C de moles du complexe formé [*voir* relation (13)].

Dans le cas où le mélange final est supposé idéal au sens moléculaire, c'est-à-dire que les activités de Raoult des constituants du mélange sont égales à leurs fractions molaires respectives, le maximum de la courbe $VY_C = f(N_B^0)$ est relié à la stœchiométrie du complexe par une relation simple. En effet, dans cette hypothèse,

$$K_T = \frac{n_C}{n_A^a\, n_B^b}\, n^{a+b-1}. \tag{14}$$

En dérivant les relations (8), (9), (10) et (14) par rapport à N_B^0 (la dérivée de K_T étant nulle) la condition du maximum en n_C conduit à

$$\frac{a}{b} = \left(\frac{1 - N_B^0}{N_B^0}\right)_{\text{maximum}}, \tag{15}$$

relation qui fournit la stœchiométrie du complexe.

L'étude des autres points de la courbe permet de calculer la stabilité du complexe. En effet, en annulant la dérivée de K_T, on trouve

$$\frac{dn_C}{dN_B^0} = \frac{(-an_B + bn_A)\, nn^0}{n_A\, n_B\, n + a^2\, n_C\, n_B\, n + b^2\, n_C\, n_A\, n - (a + b - 1)^2\, n_C\, n_A\, n_B}\, n_C. \tag{16}$$

Remarquons que si on multiplie chaque membre de l'équation (16) par $l\,(\varepsilon_C - a\,\varepsilon_A - b\,\varepsilon_B)$ nous obtenons en chaque point de la courbe une relation entre la pente de la tangente à la courbe et la valeur de (VY_C) en ce point.

En effet,

$$VY_C = l\,(\varepsilon_C - a\,\varepsilon_A - b\,\varepsilon_B)\, n_C = B \tag{17}$$

et

$$\frac{d\,(VY_C)}{dN_B^0} = (\varepsilon_C - a\,\varepsilon_A - b\,\varepsilon_B)\,\frac{dn_C}{dN_B^0} = A. \tag{18}$$

L'équation (16) prend ainsi la forme

$$A = B\,\frac{(-an_B + bn_A)\, nn^0}{n_A\, n_B\, n + a^2\, n_C\, n_B\, n + b^2\, n_C\, n_A\, n - (a + b - 1)^2\, n_C\, n_A\, n_B} \tag{19}$$

qui conduit à

$$(20)\quad A\{ab - ab(a+b) + (1-a-b)[a^2 N_B^0 + b^2(1-N_B^0)] + (a+b)(a+b-1)[b(1-N_B^0) + aN_B^0]\} n_C^2$$
$$+ \{A[a(a-1)N_B^0 + b(b-1)(1-N_B^0) - (a+b)(a+b-1)(1-N_B^0)N_B^0] + B(1-a-b)[aN_B^0 - b(1-N_B^0)]\} n^0 n_C$$
$$+ A(1-N_B^0)N_B^0(n^0)^2 + B[aN_B^0 - b(1-N_B^0)](n^0)^2 = 0.$$

La résolution de cette équation permet la connaissance de n_C en tous les points de la courbe $(VY_C) = f(N_B^0)$ à l'exception du maximum. Néanmoins, la connaissance de n_C en tous les points de la courbe permet le calcul de ε_C (17). Une fois ε_C connue la relation (17) permet de connaître n_C au maximum. La connaissance de n_C en tous les points de la courbe permet la détermination de la constante de stabilité du complexe en chaque point. *Voir* les relations (6), (7) (8), (9), (10) et (14).

En résumé, la détermination expérimentale du maximum de la courbe $VY_C = f(N_B^0)$ jointe à l'hypothèse de l'idéalité de la solution finale au sens moléculaire permettent de déterminer la stœchiométrie du complexe [$A_a B_b$ dont a/b est calculé par (15)].

L'équation (20) permet la connaissance de n_C en tous les points de la courbe $VY_C = f(N_B^0)$ à l'exception du maximum. La connaissance de n_C en ces points permet de calculer ε_C qui doit être constant. L'imprécision sur l'emplacement du maximum peut provoquer une légère erreur sur le calcul de a/b et par suite de ε_C. Dans les limites de l'imprécision possible de la position du maximum, il y aura donc lieu de rechercher le couple de valeurs de a et b qui donne la valeur la plus constante possible de ε_C dans ce domaine, ce qui augmentera la précision du calcul.

Si ε_C s'avère présenter une variation telle qu'elle dépasse les limites possibles compte tenu de l'imprécision de l'emplacement du maximum, il faudra en déduire que la solution finale n'est pas idéale au sens moléculaire. Cependant, la méthode de détermination de la stœchiométrie du complexe est conservée à condition d'admettre que les coefficients d'activité des espèces en présence sont pratiquement constants autour du maximum de la courbe $(VY_C) = f(N_B^0)$.

Si ε_C est trouvé constant le long de la courbe, sa détermination permet le calcul de n_C au maximum de la courbe et la connaissance de n_C permet la détermination de la constante de stabilité du complexe en chaque point de la courbe.

(*) Séance du 24 avril 1972.
([1]) P. Job, *Ann. Chim.*, 9, 1928, p. 113.

Laboratoire de Métallurgie et Électrochimie, Faculté des Sciences appliquées, Université Libre de Bruxelles, 50, avenue Franklin-Roosevelt, B-1050 *Bruxelles, Belgique.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur des phases* $M_xMo_3Se_4$ (M = *élément métallique*) *admettant* Mo_3Se_4 *comme structure d'accueil*. Note (*) de MM. **Marcel Sergent** et **Roger Chevrel**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les phases $M_xMo_3Se_4$ étudiées sont de trois types : (I) M = Zn, Ag, Cd, Sn, Pb, rhomboédrique, avec $x = 0,6$; (II) M = Fe, Cr, Mn, V, Ti, solution solide triclinique avec $0,5 < x < 0,7$; (III) M = Co, Ni, Cu, solution solide continue d'insertion, rhomboédrique ou triclinique, avec x variant de $x = 0$ à $x = 0,7$ (Co), 0,8 (Ni) et 1,4 (Cu). Toutes ces phases dérivent de la structure Mo_3Se_4 avec le même nombre de motifs par maille (Z = 2).

Le séléniure Mo_3Se_4 cristallise dans le système hexagonal-rhomboédrique [1] avec $a = 6,658$ Å, $\alpha = 91^o 35'$, Z = 2 (maille hexagonale : $a = 9,544$ Å, $c = 11,209$ Å). Sa structure, établie par Mme O. Bars, J. Guillevic et D. Grandjean [2], présente des tunnels parallèles à l'axe z, centrés approximativement sur les positions : $x = 1/2$, $y = 1/2$; $x = 0$, $y = 0$; $x = 0$, $y = 1/2$ *et* $x = 1/2$, $y = 0$.

Le binaire Mo_3Se_4 présente une non-stœchiométrie [[3], [4]]; toutefois, dans ce présent travail, les phases décrites sont relatives à la composition Mo_3Se_4. Pour M = Fe, Co, Ni, les phases $M_xMo_3Se_4$ sont des solutions solides d'insertion : leurs limites étaient déterminées par diagramme Debye-Scherrer [5].

Nous avons préparé de nouvelles phases $M_xMo_3Se_4$, où M est un élément métallique, et les avons étudiées : par diffraction X au compteur proportionnel ($CuK_\alpha = 1,541$ Å), par leur susceptibilité magnétique entre 80 et 600 K et par détermination de leur densité par poussée hydrostatique.

La synthèse est effectuée en tube de silice, scellé sous vide, à des températures de l'ordre de 1000 à 1200°C, à partir des mélanges MSe + Mo + Se ou M + Mo_3Se_4, suivant le cas. Ces phases ont des compositions variables ou définies suivant la nature de l'élément M et se classent en trois groupes.

1. Phases de composition définie $M_xMo_3Se_4$ (M = Zn, Cd, Ag, Sn, Pb) avec $x = 0,6$. — Les diagrammes X montrent que ces phases n'existent que pour la composition $x \simeq 0,60$. L'indexation se fait par isotypie avec Mo_3Se_4 dans une maille hexagonale-rhomboédrique et le nombre de motifs par maille est Z = 2. Le tableau résume ces résultats.

Tableau

	Maille hexagonale		Maille rhomboédrique	
	a	c	a	α
Mo_3Se_4 [2]	9,544 Å	11,209 Å	6,658 Å	91°35′
$Zn_{0,6}Mo_3Se_4$	9,89	10,71	6,73	94 30
$Ag_{0,6}Mo_3Se_4$	9,65	11,30	6,72	91 22
$Cd_{0,6}Mo_3Se_4$	9,78	11,19	6,77	92 32
$Sn_{0,6}Mo_3Se_4$	9,56	11,83	6,78	89 36
$Pb_{0,6}Mo_3Se_4$	9,56	11,94	6,81	89 14

Ces phases présentent un PIT dont la susceptibilité, rapportée à un Mo_3Se_4, est voisine de la valeur expérimentale relative à Mo_3Se_4 ($\chi_g \approx 0,4.10^{-6}$ C. G. S.).

2. Solutions solides $M_xMo_3Se_4$ (M = Ti, V, Cr, Mn, Fe) avec $0,5 < x < 0,7$. — Ces phases sont tricliniques dans le domaine d'existence. Les paramètres de la maille cristalline de $Cr_{0,60}Mo_3Se_4$, obtenus sur monocristal, sont, après affinement :

$$a = 6,74\ \text{Å}, \quad b = 6,74\ \text{Å}, \quad c = 6,70\ \text{Å};$$
$$\alpha = 92^{\circ}35', \quad \beta = 97^{\circ}40', \quad \gamma = 94^{\circ}17'.$$

Pour les compositions $x = 0,60$ et pour M = Fe, Mn, V, Ti, les paramètres sont très proches des précédents.

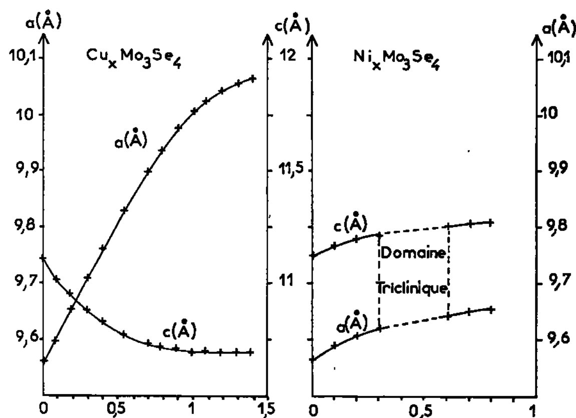


Fig. 1. — Variation des paramètres de $Cu_xMo_3Se_4$.

Fig. 2. — Variation des paramètres de $Ni_xMo_3Se_4$.

Les mesures de susceptibilités magnétiques, compte tenu du PIT de Mo_3Se_4, montrent que pour M = Fe, Cr, Mn, V, ces phases suivent la loi de Curie-Weiss dans le domaine de température étudié. La constante de Curie, pour 1 at-g de l'élément M, montre que celui-ci y est à l'état trivalent, dans tout le domaine d'existence.

Par contre, $Ti_xMo_3Se_4$ présente un PIT avec $\chi_g \approx 0,3.10^{-6}$ C. G. S.

3. Solutions solides continues d'insertion $M_xMo_3Se_4$ (M = Co, Ni, Cu). — Ces trois solutions solides ont un comportement différent.

a. Phases $Cu_xMo_3Se_4$ *avec* $0 < x < 1,4$. — Elles sont préparées pures à partir des mélanges



$$CuSe + Mo + Se \quad (0 < x \leqq 1) \qquad \text{et} \qquad Cu_2Se + Mo + Se \quad (1 < x < 1,4).$$

Elles sont hexagonales-rhomboédriques; les variations continues des paramètres de la maille hexagonale sont données sur la figure 1. Les mesures de densité montrent qu'il s'agit bien d'insertion dans Mo_3Sc_4, avec une

limite $x = 1{,}4$ et un nombre de motifs par maille $Z = 2$. Ces phases présentent un PIT avec $\chi_g \approx 0{,}3.10^{-6}$ C. G. S.

b. Phases $Co_xMo_3Se_4$ $(0 < x < 0{,}7)$. — La maille est hexagonale-rhomboédrique; les paramètres varient de façon continue, comme $Cu_xMo_3Se_4$, mais avec, pour la limite $x = 0{,}7$, les paramètres : $a = 9{,}69$ Å; $c = 11{,}07$ Å.

Dans tout le domaine de composition, $Co_xMo_3Se_4$ est paramagnétique, la constante de Curie pour 1 at-g de cobalt est compatible avec la présence de Co (III).

c. Phases $Ni_xMo_3Se_4$ $(0 < x < 0{,}8)$. — L'examen au compteur proportionnel révèle que cette solution solide hexagonale-rhomboédrique présente une déformation triclinique dans le domaine $0{,}3 < x < 0{,}6$. La figure 2 représente les variations des paramètres dans les domaines $0 < x < 0{,}3$ et $0{,}6 < x < 0{,}8$; le rapport c/a reste ici constant. Ces phases présentent un PIT avec $\chi_g \approx 0{,}4.10^{-6}$ C. G. S.

Une étude structurale sur un monocristal de composition $Ni_{0,33}Mo_3Se_4$ a été réalisée au Laboratoire de Cristallochimie de l'Université de Rennes [6].

Toutes ces phases $M_xMo_3Se_4$, hexagonales-rhomboédriques ou présentant une légère déformation triclinique, admettent le binaire Mo_3Se_4 comme structure d'accueil, avec le même nombre de motifs par maille ($Z = 2$), l'élément M se plaçant dans les tunnels de Mo_3Se_4.

La comparaison entre ces phases $M_xMo_3Se_4$ et les phases sulfurées MMo_nS_{n+1} [7] montre que si la composition, pour chaque élément M, est différente, les phases sulfurées cristallisent dans les mêmes systèmes que les phases séléniées avec des paramètres voisins.

Seule l'étude structurale complète de ces phases, du reste en cours, permettra d'établir les relations qui existent entre elles.

(*) Séance du 29 mai 1972.

(1) Mme O. Bars, D. Grandjean, A. Meerchant et M. Spiesser, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 93, 1970, p. 498-499.

(2) Mme O. Bars, J. Guillevic et D. Grandjean, *J. Solid. State Chem.* (sous presse).

(3) A. A. Opalowski et V. E. Fedorov, *S. S. S. R. Neorg. Mater.*, 2-3, 1966, p. 443 et 447.

(4) M. Spiesser, C. Marchal et J. Rouxel, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1583.

(5) Mme O. Bars, M. Sergent et D. Grandjean, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1233.

(6) Mme O. Bars, J. Guillevic et D. Grandjean, *J. Solid State Chem.* (à paraître).

(7) R. Chevrel, M. Sergent et J. Prigent, *J. Solid State Chem.*, 3, 1971, p. 515-519.

Laboratoire de Chimie minérale B,
Équipe associée au C. N. R. S.,
Université de Rennes,
U. E. R. Structure
et Propriétés de la Matière,
35-Rennes,
Ille-et-Vilaine.

CHIMIE DES COMPLEXES. — *Comparaison des chaleurs de complexation de l'argent avec la pyridine et ses dérivés monométhylsubstitués.* Note (*)

de MM. **Octavian Enea** et **Guy Berthon**, présentée par M. Paul Laffitte.

Après l'étude de la stabilité des complexes de l'ion Ag^+ avec la pyridine et ses dérivés méthylés (1), nous avons mesuré par calorimétrie directe les enthalpies standard d'addition de cet ion aux coordinats pyridine et 2.3.4-picolines.

La connaissance de ces grandeurs et des entropies correspondantes permet une discussion plus approfondie des influences structurales sur les aptitudes à la complexation.

Nous avons récemment étudié (1) les stabilités des complexes formés par l'ion argent avec la pyridine et ses dérivés picolines et luditines.

La règle empirique de parallélisme entre basicité et stabilité avait été confirmée à cette occasion; nous avions cependant conclu à la nécessité de déterminer séparément les enthalpies et les entropies de complexation pour interpréter plus clairement les effets structuraux des divers coordinats examinés.

Nous avons donc envisagé l'obtention de ces grandeurs par voie calorimétrique directe : les résultats concernant les complexes de l'argent avec la pyridine et les 2.3.4-picolines sont ici comparés, en vue de mettre en évidence l'influence de la position du groupement substituant CH_3 sur l'aptitude à la complexation de chacun des dérivés correspondants.

Résultats. — Ces expériences ont été effectuées à 25°C, une force ionique constante étant assurée par du nitrate de potassium 0,5 M, comme pour la détermination des constantes de stabilité (1).

Les coordinats, de marque « Aldrich » (qualité pour analyses) ont été préalablement dosés par voie potentiométrique, au moyen d'acide nitrique 0,1 N.

Nous avons utilisé deux appareils pour mesurer les chaleurs de réaction : un ensemble calorimétrique de précision « LKB » 8700-2 d'une part, un calorimètre « CRMT » (SETARAM) d'autre part. Nous ne reviendrons pas ici sur les détails techniques relatifs à notre utilisation de ces appareils [(2), (3)]; notons cependant que la bonne concordance globale des mesures faites avec chacun d'eux ne dissimule pas la précision nettement meilleure du premier.

Les additions de réactif (tantôt groupe central, tantôt coordinat) ont été effectuées au moyen d'une burette à piston « Prolabo » à lecture numérique, d'une précision absolue de ± 0,001 ml.

Les concentrations globales de coordinat et de groupe central à utiliser ont été déterminées au préalable au moyen d'un calcul approprié effectué sur ordinateur [4] à partir des constantes de stabilité déjà connues [1], afin d'obtenir des concentrations d'équilibre de coordinat réparties de manière sensiblement régulière sur la courbe de formation de chaque système.

A titre de simple exemple des mesures ainsi faites, le tableau I consigne les concentrations globales respectives C_A, C_B, le volume V de la solution, la chaleur mesurée Q (correction faite de la dilution) et l'enthalpie moyenne $\overline{\Delta H}$ de formation d'une mole complexée, pour le seul *système Ag-2-picoline*.

TABLEAU I

Données expérimentales du système Ag-2-picoline

(Les mesures effectuées avec le calorimètre « CRMT » sont affectées du signe *)

V (ml)	$C_A . 10^2$ M	$C_B . 10^2$ M	Q (cal)	$\overline{\Delta H}$ (cal.mol^{-1})	$\overline{\Delta H}_{calc}$ (cal.mol^{-1})
91...........	0,5494	0,4945	1,4809	3 291	3 298
92...........	1,0869	0,4891	2,6401	5 867	5 857
93...........	1,6129	0,4839	3,3547	7 455	7 447
94...........	2,1276	0,4787	3,7494	8 332	8 330
95...........	2,6316	0,4737	3,9766	8 837	8 827
96...........	3.1250	0,4687	4,1157	9 146	9 127
97...........	3,6082	0,4639	4,2007	9 335	9 322
98...........	4.0816	0,4592	4,2592	9 465	9 457
99...........	4,5454	0,4545	4,3114	9 581	9 556
100...........	5,0000	0,4500	4,3398	9 644	9 630
90,5.........	0,5525	0,5525	1,5778	3 156*	3 129
91...........	1,0989	0,5495	2,7734	5 547*	5 653
91,5.........	1,6393	0,5464	3,6456	7 291*	7 307
92...........	2,1740	0,5435	4,1356	8 271*	8 257
92,5.........	2,7030	0,5405	4,4100	8 820*	8 795
94...........	1,0640	5,319	5,4684	1 094*	1 044
95...........	2,1053	5,263	10,4275	2 085*	2 053
96...........	3,1250	5,208	15,5820	3 116*	3 035
97...........	4,1240	5,155	19,5608	3 912*	3 990
98...........	5,1020	5,102	23,5396	4 708*	4 916

Les paires de données ($\overline{\Delta H}$, [A]), [A] représentant la concentration en coordinat à l'équilibre, ont ensuite été exploitées par la méthode des moindres carrés [4], pour obtenir finalement les enthalpies standard de formation de chacun des complexes considérés.

Ces dernières grandeurs, ainsi que les enthalpies libres standard calculées au moyen des constantes déjà connues [1] et les entropies standard qui s'en déduisent, sont rassemblées dans le tableau II.

TABLEAU II

Enthalpies, enthalpies libres et entropies standard de complexation de l'argent par la pyridine et les picolines à 25°C ($\mu = 0,5$ M.KNO_3)

	Ag-pyridine	Ag-2-picoline	Ag-3-picoline	Ag-4-picoline
$-\Delta H_1^0$ (kcal.mol^{-1})......	4,73 ± 0,01	5,81 ± 0,04	5,17 ± 0,10	6,09 ± 0,01
$-\Delta H_2^0$ »	11,18 ± 0,01	10,18 ± 0,03	11,93 ± 0,09	12,80 ± 0,01
$-\Delta G_1^0$ »	2,814	3,183	3,074	2,978
$-\Delta G_2^0$ »	5,710	6,366	6,120	6,339
$-\Delta S_1^0$ (cal.mol^{-1}.deg^{-1}).	6,42 ± 0,03	8,81 ± 0,13	7,0 ± 0,3	10,44 ± 0,03
$-\Delta S_2^0$ » .	18,34 ± 0,03	12,69 ± 0,10	19,5 ± 0,3	21,67 ± 0,03

Notons enfin que la dernière colonne du tableau I contient les valeurs $\overline{\Delta H}$ recalculées à partir des enthalpies standard obtenues, ce qui permet d'apprécier la précision expérimentale des mesures effectuées avec chacun des deux appareils utilisés.

DISCUSSION. — Les valeurs trouvées des enthalpies et des entropies standard de formation des complexes de la pyridine recoupent assez bien celles de précédents auteurs, Christensen et coll. [5] indiquant par exemple,

$$\Delta H_1^0 = -4,6 \pm 0,2 \text{ kcal.mol}^{-1}, \qquad \Delta H_2^0 = -11,24 \pm 0,12 \text{ kcal.mol}^{-1},$$

$$\Delta S_1^0 = -6,0 \pm 0,9 \text{ cal.deg}^{-1}.\text{mol}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta S_2^0 = -18,9 \pm 0,4 \text{ cal.deg}^{-1}.\text{mol}^{-1}.$$

Examinons maintenant les résultats relatifs aux picolines, comparativement à ceux de la pyridine.

Basant la discussion sur les observations de Paoletti et coll. [6], on aurait pu s'attendre à des enthalpies et des enthalpies libres standard dans l'ordre croissant (en valeur algébrique) 4-< 2-< 3-picoline<pyridine.

Or, cet ordre est effectivement observé pour les enthalpies ΔH_1^0 de formation du premier complexe, mais l'enthalpie ΔH_2^0 de formation du deuxième avec la 2-picoline est anormalement élevée, puisque dépassant même celle de la pyridine.

En ce qui concerne les enthalpies libres standard, celle se rapportant à la formation du premier complexe de la 4-picoline est supérieure à celle trouvée pour la 3-picoline et donc anormalement élevée; il en est de même, bien qu'à un degré moindre, pour l'enthalpie libre ΔG_2^0 relative à la 4-picoline, qui est légèrement supérieure à celle correspondant à la 2-picoline.

On sait [7] que les effets purement polaires des groupements substituants affectent exclusivement les enthalpies réactionnelles, tandis que les effets stériques et de solvant provoquent aussi des variations d'entropie. Il arrive d'ailleurs fréquemment que ces influences conjointes se compensent dans l'expression globale des enthalpies libres.

C'est ce qui se passe pour le deuxième complexe de la 2-picoline : les effets inductif et mésomère des groupements CH_3 tendraient à abaisser l'enthalpie de la réaction, mais l'effet stérique qu'ils exercent l'un vis-à-vis de l'autre en position *cis* tend par contre à l'élever. A ce dernier phénomène s'ajoute l'effet d'expulsion qu'exercent les CH_3 sur les molécules d'eau de solvatation lorsque le complexe prend la configuration *trans*, effet d'autant plus important que la 2-picoline est, des quatre coordinats considérés, la molécule la plus solvatée [son enthalpie de dissolution est égale à 3,02 $kcal.mole^{-1}$, pour 2,43 $kcal.mol^{-1}$ aux 3- et 4-picolines et 2,32 $kcal.mol^{-1}$ à la pyridine ([8])].

Ce déplacement important des molécules d'eau de solvatation provoque une augmentation de l'entropie ΔS_2^0 qui compense entièrement celle de l'enthalpie, l'enthalpie libre étant observée dans l'ordre attendu.

Par contre, pour la 4-picoline, l'enthalpie libre réactionnelle ΔG_1^0 élevée provient essentiellement du terme entropique. L'effet mésomère du CH_3 en position 4 favorise la forme quinoïdique du premier complexe, ce qui a tendance à le « rigidifier » : on enregistre alors un abaissement de l'entropie de réaction. Pour le deuxième complexe, ce phénomène est beaucoup moins net, du fait de la symétrie de la molécule.

(*) Séance du 5 juin 1972.

(1) E. M'Foundou, K. Houngbossa et G. Berthon, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 832.

(2) G. Berthon, O. Enea et Y. Bokra, *Thermochim. Acta* (sous presse).

(3) G. Berthon et O. Enea, *Thermochim. Acta* (sous presse).

(4) G. Berthon et G. Valensi, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 479.

(5) R. M. Izatt, D. Eatough, R. L. Snow et J.-J. Christensen, *J. Phys. Chem.*, 72, 1968, p. 1208.

(6) L. Sacconi, P. Paoletti et M. Ciampolini, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 3831.

(7) K. J. Laidler, *Trans. Faraday Soc.*, 55, 1959, p. 1725.

(8) L. Sacconi, P. Paoletti et M. Ciampolini, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 3828.

Laboratoire de Thermodynamique chimique et Électrochimie,
40, *avenue du Recteur-Pineau,*
86022 *Poitiers,*
Vienne.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Processus d'annihilation des lacunes dans les réactions d'oxydation des métaux par les gaz.* Note (*) de MM. **Michel Soustelle** et **René Lalauze**, présentée par M. Georges Champetier.

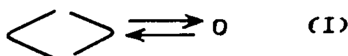
On passe en revue différents modèles susceptibles de décrire l'annihilation des lacunes dans les réactions d'oxydation d'un métal par un gaz et pour lesquelles le produit formé est à conduction cationique.

Les modèles retenus satisfont aux conditions thermodynamiques et conduisent à des expressions voisines pour la vitesse.

Lorsque le produit de l'oxydation d'un métal par un gaz est un solide non stœchiométrique à cations interstitiels ou à lacunes cationiques, les mécanismes réactionnels de la zone interfaciale interne créent des lacunes dans le métal ([1]). Ces lacunes sont ensuite, après diffusion ([2]), éliminées en des lieux où le réseau du métal présente une discontinuité (pores, dislocations, fissures, etc.) ([3]).

Il est nécessaire pour formuler la vitesse globale d'oxydation de disposer d'une expression de cette étape d'élimination des lacunes et de la concentration en lacunes à l'équilibre.

L'équilibre thermodynamique des lacunes dans un métal s'écrit ([4]) :



$$\langle\,\rangle \rightleftarrows 0 \qquad (I)$$

C'est-à-dire qu'à l'équilibre thermodynamique, la concentration en lacunes est une fonction de la température seulement.

Il est probable que l'écriture (I) ne reflète pas une réaction élémentaire, elle est donc inutilisable pour exprimer la vitesse d'annihilation des lacunes. Nous nous proposons d'analyser les modèles susceptibles de convenir en utilisant comme critère que la réaction réelle doit être thermodynamiquement équivalente à l'écriture (I).

Nous proposons deux modèles s'appuyant sur la théorie des sauts élémentaires ([5]). Le premier suppose un mécanisme en une seule étape, on admet que les sauts de diffusion sont tous identiques tant que la lacune est recouverte de plus d'une couche d'atomes. Le deuxième modèle est un processus en deux étapes, les sauts de diffusion sont identiques tant que la lacune est recouverte par plus de deux couches d'atomes et que par ce fait l'entourage de la lacune reste identique à celui du réseau et que les déformations éventuelles de la surface ne peuvent en aucun cas modifier cet entourage.

Premier modèle. — Il est représenté sur la figure 1. Pour les calculs par la théorie du complexe activé, il faut tenir compte du fait que l'énergie d'activation du saut dépendra de la position des atomes par rapport au

profil de la surface. Nous adopterons une valeur moyenne; d'autre part, la concentration superficielle en sites du réseau C_0 sera fonction de l'orientation de la discontinuité considérée, nous serons donc amenés encore à choisir une valeur moyenne constante pour un métal donné.

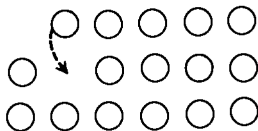


Fig. 1. — Mécanisme n° 1 en une seule étape.

Dans ces conditions on montre que la vitesse s'exprime par

$$v_1 = k \frac{C_{ms} C_L}{C_0} - k' C_{ms}.$$

C_{ms} et C_L désignent respectivement les concentrations superficielles en atomes à la surface externe et en lacunes au voisinage de cette discontinuité.

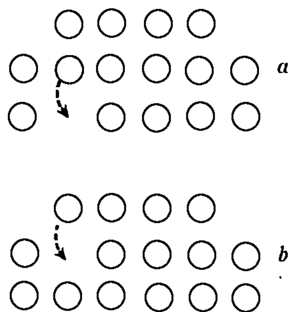
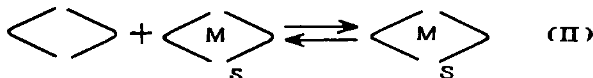


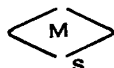
Fig. 2. — Mécanisme n° 2 en deux étapes.
(*a*) 1re étape; (*b*) 2e étape.

Si on admet un profil peu tourmenté pour la surface externe alors $C_{ms} \neq C_0$ et la vitesse s'écrira

(1) $$v_1 = k_1 C_L - k_2.$$

On voit que ce mécanisme peut s'écrire sous la forme quasi chimique :





désigne un atome en position superficielle.

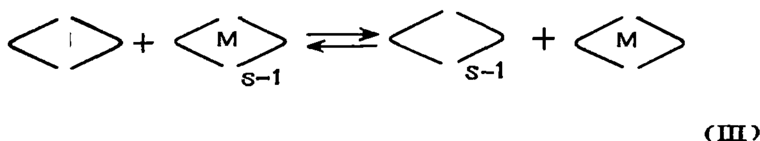
L'équilibre (II) est bien thermodynamiquement équivalent à l'équilibre (I).

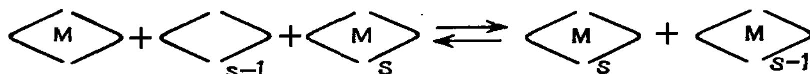
DEUXIÈME MODÈLE. — Les sauts considérés sont représentés dans la figure 2.

Avec les mêmes hypothèses que précédemment on peut calculer la vitesse dans les trois cas : état stationnaire, 1er saut très rapide et 2e saut très rapide. On montre que si la concentration en lacunes est faible et si $C_{ms} \neq C_0$ on obtient dans les deux derniers cas une expression analogue à la relation (1). On remarque que la deuxième étape de ce mécanisme est analogue au mécanisme n° 1, il n'est donc pas étonnant de trouver la même expression lorsque l'étape n° 2 est déterminante.

Remarque. — Barret [6] a utilisé ce deuxième modèle mais en considérant que le saut se produit en une seule étape, avec la même approximation que ci-dessus et il arrive à la même expression.

En notation quasi chimique les étapes s'écrivent :





La somme de ces deux réactions est encore thermodynamiquement équivalente à l'équilibre (I).

En conclusion, nous adopterons pour la vitesse d'annihilation des lacunes l'expression

$$v = k\,C_L - k'$$

et à l'équilibre on aura $C_L^0 = K_c\,(T)$.

(*) Séance du 24 mai 1972.

(1) M. SOUSTELLE, *J. Chim. Phys.*, 67, 1970, p. 1773.
(2) R. LALAUZE et M. SOUSTELLE, *Demi-journée d'étude sur la cinétique des réactions dans les systèmes hétérogènes*, Dijon, mai 1971.
(3) P. BARRET, J.-C. COLSON et M. LAMBERTIN, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 927.
(4) F. A. KRÖGER, *The chemistry of imperfect crystals*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1964, p. 313.
(5) M. SOUSTELLE, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 2032.
(6) P. BARRET, *Cinétique hétérogène*, Gauthier-Villars, Paris, 1972.

Laboratoire de Cinétique hétérogène,
Département de Chimie,
École Nationale Supérieure des Mines,
158 bis, cours Fauriel,
42100 Saint-Étienne,
Loire.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Étude cinétique d'une chimiluminescence de la réaction de* H (^2S) *sur* BCl_3. Note (*) de M. **Bernard Vidal**, Mlle **Odile Dessaux** et M. **Pierre Goudmand**, présentée par M. Paul Laffitte.

La réaction de l'hydrogène atomique H (^2S) sur BCl_3 donne lieu, entre autres, à une chimiluminescence de cinétique lente. Cette émission obéit à une loi du premier ordre. L'étape lente est due à un mécanisme de prédissociation inverse. Les grandeurs cinétiques suivantes ont été déterminées : $k = 46\ s^{-1}$, $\tau_{1/2} = 1{,}5.10^{-2}$ s.

La réaction de l'hydrogène atomique H (^2S) sur le trichlorure de bore gazeux donne lieu à deux types de chimiluminescences que nous avons décrites dans des travaux précédents [(1), (2)]. L'une d'entre elles, de couleur rouge orangée, de développement spatial et de luminosité qui

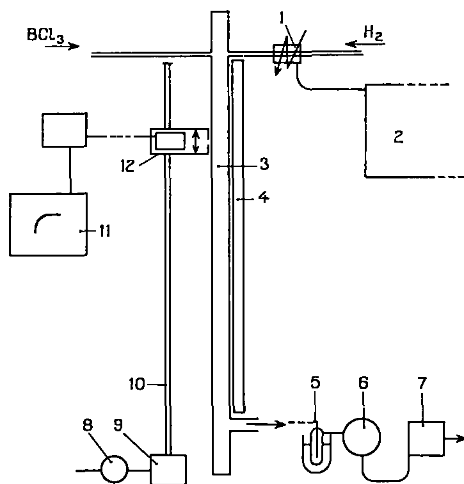


Fig. 1. — Montage pour la cinétique de flamme.

(1) cavité résonnante (2 450 MHz); (2) générateur de microondes (« Radarmed », 2 450 MHz, 200 W de puissance maximale); (3) tube de cinétique; (4) rampe de référence; (5) piège; (6) ballon d'inertie (10 l); (7) pompe « Alcatel » 1025; (8) « rototransfo »; (9) moteur; (10) tige filetée entraînant le photomultiplicateur; (11) enregistreur « Servogor »; (12) photomultiplicateur.

rappellent ceux de la luminescence jaune de l'azote activé, se produit en présence d'un excès d'hydrogène atomique. Nous avons proposé le radical B_3 comme émetteur responsable de cette luminescence orangée (2). Son étude cinétique fait l'objet de ce travail.

DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL ET RÉSULTATS. — Le dispositif expérimental est décrit dans la figure 1. La translation d'un photomultiplicateur permet d'obtenir directement la courbe de l'intensité lumineuse en fonction de la distance dans le tube central, c'est-à-dire en fonction du temps. La vitesse du flux gazeux est déterminée à partir de mesures de pression et de débit. Nous noterons que le débit de BCl_3 est négligeable devant celui d'hydrogène. Pour palier les défauts éventuels de régularité dans le déplacement du récepteur, nous avons fixé des repères lumineux ponctuels tous les 5 cm derrière le tube de cinétique; ces repères se traduisent par un pic sur l'enregistrement.

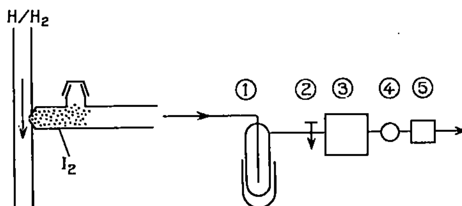


Fig. 2. — Schéma de principe du montage pour le dosage des atomes d'hydrogène. (1) piège à N_2 liquide; (2) vanne; (3) pompe; (4) ballon d'inertie; (5) débitmètre.

La technique de dosage des atomes d'hydrogène que nous avons utilisée a été mise au point au laboratoire; elle consiste à faire réagir un flux dérivé du flux principal, de l'ordre de quelques pour-cent sur de l'iode à l'état solide, directement situé derrière l'orifice de prélèvement (diamètre : de 2 à 3 dixièmes de millimètre) (*fig.* 2). Les produits de la réaction et les vapeurs d'iode en excès sont piégées dans de l'azote liquide et le débit restant est mesuré. La connaissance de ce débit en présence de la décharge de microonde et à « blanc » sans décharge permet la mesure de la concentration absolue en atomes d'hydrogène.

Nous avons effectué 70 séries de mesures pour les pressions comprises entre 10 et 40 Torr. Le mélange des réactifs n'étant pas instantané, les points proches de la zone de mélange ne sont pas considérés. Dans le domaine d'observation l'intensité lumineuse décroît exponentiellement en fonction du temps (*fig.* 3). Les grandeurs cinétiques obtenues ne dépendent ni de la pression ni de la concentration initiale des réactifs.

Les mesures effectuées sont obtenues avec une reproductibilité de 20 %, incertitude qui correspond à l'erreur que nous pouvons faire sur les diverses mesures de débit et de pression.

Les constantes cinétiques déduites sont les suivantes :

$$\tau_{1/2} = 1,5.10^{-2}\ \text{s}\ (\pm\ 0,3.10^{-2}\ \text{s}), \qquad \text{soit} \quad k = 46\ \text{s}^{-1},$$

INTERPRÉTATION THÉORIQUE. — La lenteur relative du processus de désactivation conduit *a priori* à exclure une transition électronique permise comme unique responsable des caractères cinétiques de la luminescence. De même, l'hypothèse d'une transition interdite du type d'une phosphorescence en phase gazeuse est à rejeter, car elle est incompatible avec l'intensité importante de l'émission. Dans ces conditions le mécanisme de la formation de l'émetteur admet son étape limitante dans une réaction obscure qui précède l'émission électronique.

Parmi les mécanismes qui peuvent être invoqués quant à cette étape, deux peuvent être éliminés :

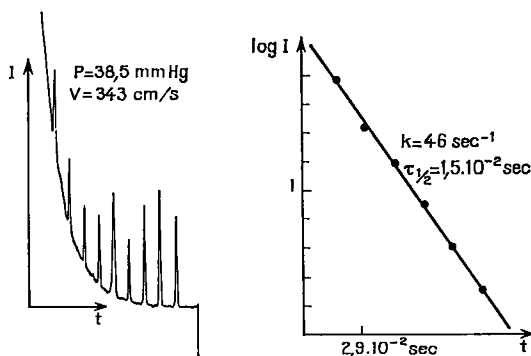


Fig. 3. — Courbe I = $f(t)$. La distance entre deux pics de référence correspond à un déplacement de 5 cm du photomultiplicateur. La vitesse indiquée est la vitesse du flux gazeux. Il y a donc $1{,}45.10^{-2}$ s entre deux pics. L'échelle des temps n'a pas été graduée puisque l'intervalle entre deux pics de référence peut légèrement fluctuer.

Courbe log I = $f(t)$: Les points indiqués sont ceux relevés à la verticale des six premiers pics de référence par extrapolation de l'exponentielle à la base de chaque pic.

a. Dissociation pseudomonomoléculaire. — Dans un tel processus l'énergie d'activation E_a est égale à l'énergie de dissociation homolytique de la liaison mise en jeu. Compte tenu des conditions expérimentales un calcul théorique conduit, dans l'hypothèse de ce mécanisme, à une valeur $E_a \simeq 16$ kcal/mole, trop faible pour rompre une des liaisons éventuelles du milieu; Cl_2 la plus facile à dissocier demande 58 kcal/mole.

b. Dégénérescence d'ordre. — La présence d'un excès d'atomes d'hydrogène rend possible une dégénérescence provoquée par cet élément. Nous avons été conduits à éliminer ce processus : B. A. Thrush [3] et J. E. Bennett [4] ont déterminé la constante de vitesse de recombinaison des atomes d'hydrogène et ont trouvé respectivement les valeurs concordantes de 20 et 7,7 $Torr^{-2}.s^{-1}$ pour des pressions inférieures à 10 Torr. Les mesures effectuées dans notre domaine de travail aux environs de

20-30 Torr nous ont conduits à obtenir une valeur de 6 $Torr^{-2}.s^{-1}$, analogue aux précédentes. On peut voir que pour une fraction de dissociation de 0,100 en H_2 à 20 Torr la concentration d'atomes H ne sera plus que le neuvième de la concentration initiale au bout d'un temps $\tau_{1/2} = 1,5.10^{-2}$ s. L'excès de ce réactif n'étant pas constant il ne peut donc engendrer une dégénérescence.

L'hypothèse d'une formation de l'émetteur par prédissociation inverse semble plus probable car elle permet de rendre compte à la fois de la longue durée de vie de l'émission et de l'intensité.

Une prédissociation inverse est obtenue quand la courbe de potentiel d'un état instable ou métastable croise la courbe ou la surface de potentiel d'un état stable. La réaction $X + Y$ de deux fragments moléculaires conduit à une espèce métastable XY. Parmi les espèces XY certaines auront, provenant d'un reliquat réactionnel, l'énergie nécessaire pour passer dans le creux de potentiel stable en sautant la barrière créée par l'intersection des deux courbes ou en pénétrant la barrière par effet tunnel. On sait que ce processus dont le point de départ est l'espèce métastable XY est un acte strictement unimoléculaire. Dans cette hypothèse la transition d'un état à l'autre constitue l'étape lente du déroulement cinétique et justifie la longue durée de vie apparente de l'émetteur.

Le radical B_3 peut être formé dans la réaction $B_2 + B \rightarrow B_3$. Cela suppose la présence d'atomes de bore dans le milieu réactionnel. La préassociation (étape limitante) peut alors intervenir, soit au niveau $B + B \rightarrow B_2$ où elle est connue ([5]), soit au niveau $B_2 + B \rightarrow B_3$.

(*) Séance du 3 mai 1972.

([1]) (*a*) O. Dessaux, P. Goudmand et G. Pannetier, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 480; (*b*) O. Dessaux, P. Goudmand et G. Pannetier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 447.

([2]) B. Vidal, O. Dessaux, J. P. Marteel et P. Goudmand, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 574.

([3]) F. S. Larkin et B. A. Thrusu, *Tenth Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, 1965, p. 297.

([4]) J. E. Bennett et D. R. Blackmore, *Proc. Roy. Soc.*, A, 305, 1968, p. 553.

([5]) C. F. Bender et E. R. Davidson, *J. Chem. Phys.*, 46, 1967, p. 3313.

Université des Sciences et Techniques de Lille,
Laboratoire de Physicochimie des États excités et des Radicaux libres C_2,
B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve-d'Ascq, Nord.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Mesure de la surface électrochimique d'électrodes de graphite.* Note (*) de MM. **Joël Lore**, **Alain Jardy**, Mlle **Annie Falguières** et M. **Robert Rosset**, présentée par M. Gaston Charlot.

Une méthode de mesure de la surface du graphite active en électrolyse, fondée sur une pré-électrolyse d'une solution concentrée de chlorure de sodium avec formation de chlore suivie d'une redissolution cathodique du chlore formé par chrono-ampérométrie linéaire est proposée. La surface du pic de redissolution obtenu est proportionnelle à la surface active du graphite. Celle-ci est reliée à diverses propriétés des graphites : porosité ouverte accessible à l'hélium, densité.

Dans la fabrication industrielle du chlore avec anodes en graphite, la surface des électrodes sur laquelle s'échangent les électrons joue un rôle essentiel [(1), (2), (3)]. D'autre part, Janssen et Hoogland (4) ont montré que le vieillissement d'une anode de graphite était lié à un accroissement de sa surface. Nous appellerons surface électrochimique la surface active en électrolyse, celle où s'échangent les électrons. Cette surface est, d'une part supérieure à la surface géométrique, d'autre part inférieure à la surface totale à l'échelle microscopique à laquelle on accède par la méthode B. E. T. Le rapport de la surface électrochimique à la surface géométrique est appelé « rugosité » de l'électrode.

Nous avons mis au point une méthode de mesure de la surface électrochimique par redissolution cathodique par chrono-ampérométrie linéaire, dont le principe est le suivant :

Dans un premier temps, on porte l'électrode de graphite plongeant dans une solution concentrée de chlorure de sodium et préalablement imprégnée sous vide de cette solution à un potentiel tel que du chlore se dégage à l'électrode pendant un intervalle de temps déterminé. Le graphite fonctionne en anode et il est le siège de la réaction électrochimique :



(1) $$2\,Cl - 2\,e \rightarrow Cl_2.$$

Dans un deuxième temps, la solution étant agitée, on effectue un balayage du potentiel, à vitesse constante, vers les potentiels négatifs; l'électrode de graphite fonctionne alors en cathode et le chlore est réduit selon la réaction inverse de (1). Étant en quantité limitée à l'électrode, on enregistre un pic (*fig.* 1) dont la surface est proportionnelle à la quantité de chlore formé pendant la pré-électrolyse et, par suite, proportionnelle à la surface électrochimique réelle de l'électrode.

L'étalonnage, indispensable pour connaître les surfaces en valeur absolue, est effectué au moyen d'une électrode de graphite quasi monocristallin (pyrographite comprimé à haute température ou PGCCL, « Le Carbone-Lorraine », de densité 2,245, très voisine de la densité théorique du graphite), dont la porosité est pratiquement nulle et pour lequel on peut admettre que la surface électrochimique est égale à la surface géométrique.

INFLUENCE DES DIFFÉRENTS FACTEURS. — Entre 1,2 et 1,7 V/E. C. S., l'intensité du courant de pic croît avec le potentiel de pré-électrolyse. Toutefois, lorsque le potentiel augmente, à l'oxydation des chlorures en chlore se superpose l'oxydation de l'eau en oxygène, que l'on doit éviter. Le tracé des courbes intensité-potentiel en milieu NaCl 5 M et $NaClO_4$ 0,5 M où la seule espèce oxydable est l'eau montre que l'on ne doit guère dépasser un potentiel de + 1,3 V, valeur qui a été adoptée tout au long de l'étude.

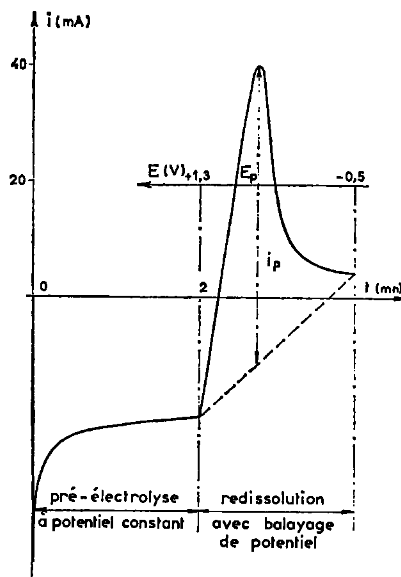
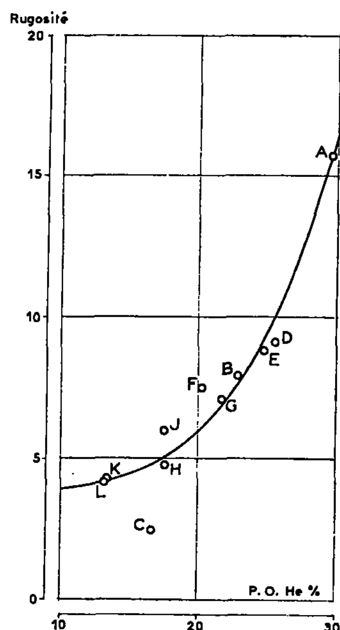


Fig. 1. — Variation du courant d'électrolyse en fonction du temps et du potentiel au cours de la pré-électrolyse et de la redissolution par chronoampérométrie linéaire.

La hauteur du pic croît lorsque la durée de la pré-électrolyse augmente, de plus en plus lentement toutefois ce qui indique une saturation en chlore des pores du graphite. La durée d'oxydation choisie est de 2 mn. Entre 0,1 et 1 V/mn, le courant de pic est proportionnel à la racine carrée de la vitesse de balayage, ce qui est conforme à la théorie. Nous avons adopté la vitesse de 1 V/mn. Le courant de pic est proportionnel à la concentration en chlorure de la solution ainsi que le prévoit la théorie; il est indépendant du pH entre 1 et 7. Nous avons toujours opéré en solution de chlorure de sodium 5 M à pH 7.

Dans les conditions choisies, la répétabilité des mesures (avec la probabilité 95 % déterminée par les méthodes du calcul statistique) est de 0,3 % sur la surface dans le cas de mesures successives effectuées sur une même électrode et pour une même imprégnation. Dans le cas d'un même échantillon réimprégné avant chaque mesure, la répétabilité est de 2 %.



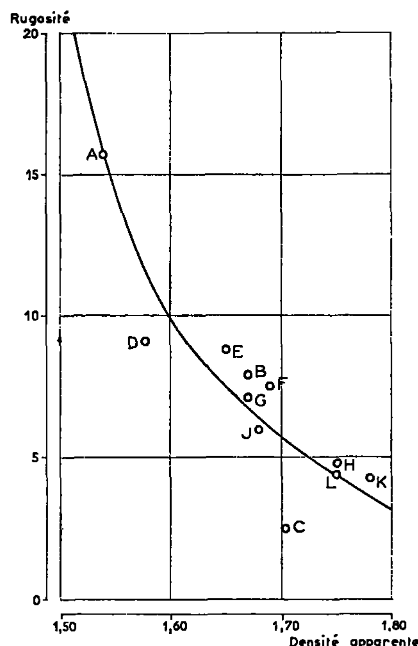


Fig. 2 Fig. 3

Fig. 2. — Variation de la rugosité en fonction de la porosité ouverte accessible à l'hélium.
Fig. 3. — Variation de la rugosité en fonction de la densité des graphites.

Résultats. — La méthode précédente a été appliquée à la mesure des surfaces électrochimiques de nombreuses variétés de graphite élaborées par la « Société française d'Électrométallurgie » et utilisées industriellement dans les cellules à chlore.

Tableau

Référence	Nature du coke utilisé	(a)	(b)	Densité	Porosité ouverte à l'hélium (cm^3/100 g)	Surface B. E. T. (m^2/g)	Rugosité électro-chimique
A.......	Classique	0	0,8	1,54	29,6	1,10	15,7
B.......	»	1	0,8	1,67	22,9	0,90	7,9
C.......	»	2	0,8	1,73	16,7	0,50	6,3
D.......	»	0	1,6	1,59	25,7	0,70	9,1
E.......	»	1	1,6	1,65	24,8	0,70	8,8
F.......	»	2	1,6	1,69	20,8	0,60	7,5
G.......	Needle coke	1	< 1,6	1,67	21,8	0,25	7,1
H.......	»	2	< 1,6	1,75	17,6	0,15	4,8
J.......	Coke de brai	0	1,6	1,68	17,6	0,10	6,0
K.......	»	1	1,6	1,78	13,4	0,15	4,3
L.......	»	2	0,8	1,75	13,3	0,20	4,4

(a) Nombre d'imprégnations au brai avant graphitisation; (b) Dimension des plus gros grains de coke utilisé (mm).

Le tableau rassemble quelques-uns des résultats obtenus : il montre que la rugosité électrochimique est liée à la densité du graphite (*fig.* 2) et à sa porosité ouverte accessible à l'hélium (*fig.* 3) mais non à sa surface spécifique réelle mesurée par la méthode B. E. T.

Conclusions. — La méthode décrite donne une mesure rapide et reproductible de la rugosité électrochimique d'un graphite. Elle permet de classer aisément les différentes variétés de graphite, dans des conditions qui se rapprochent de celles de l'utilisation industrielle.

(*) Séance du 29 mai 1972.

(1) R. A. Kuhn, *Industrial electrochemical processes*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1971.

(2) L. J. Kristalik et Z. A. Rotenberg, *Zh. fiz. Khim.*, 39, 1965, p. 168.

(3) V. V. Stender et O. S. Ksenzhek, *J. Appl. Chem.* (U. S. S. R.), 32, 1959, p. 11.

(4) L. J. J. Janssen et J. G. Hoogland, *Electrochim. Acta*, 14, 1969, p. 1097.

Laboratoire de Chimie analytique,
École supérieure de Physique
et de Chimie industrielles
de Paris,
10, *rue Vauquelin,*
75005 *Paris.*

MÉTALLURGIE. — *Détermination de l'énergie d'activation d'électrodiffusion de la sous-structure de polygonisation du ferrosilicium à* 3,1 % *de silicium par utilisation de la méthode de Berg-Barrett appliquée dans l'intervalle de température :* 410-820°C. Note (*) de MM. **Ahmed Niazi**, **Jean-Claude Pieri** et **Roger Jouty**, transmise par M. Georges Chaudron.

La variation en fonction de la température de la vitesse du déplacement de la sous-structure de polygonisation lors des expériences d'électrodiffusion pratiquées sur des rubans métalliques permet de déterminer l'énergie d'activation de ce phénomène. Nous donnons ici les résultats obtenus sur des monocristaux de Fe-Si 3,1 % dont la sous-structure de polygonisation a été mise en évidence à l'aide des rayons X par la méthode de Berg-Barrett.

1. Mise en œuvre de la méthode. — La méthode de mesure est analogue dans son principe à celle mise au point et utilisée sur les monocristaux d'aluminium traversés par un courant électrique continu de forte densité [(1), (2)]. Nous l'avons appliquée aux monocristaux polygonisés

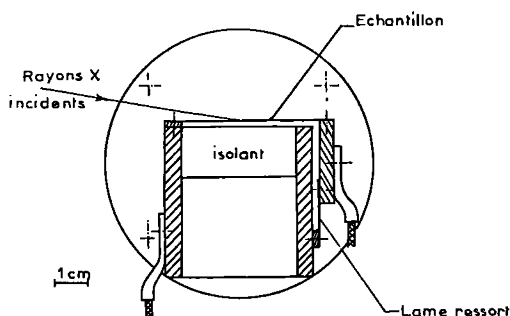


Fig. 1

de Fe-Si 3,1 % découpés dans des tôles magnétiques de faible épaisseur (0,2 mm) à gros grains orientés. Ces monocristaux présentent une orientation préférentielle (110) [100] dans la direction de laminage qui a été déterminée par des diagrammes de Laüe en transmission. Cette orientation préférentielle limite le nombre de familles de plans réflecteurs susceptibles de satisfaire aux conditions de diffraction des rayons X, le faisceau étant lui-même, par ailleurs, peu incliné par rapport au plan de l'échantillon. Ce choix restreint de familles de plans réflecteurs a permis la réalisation et l'utilisation d'une tête goniométrique très stable évitant la déformation de l'échantillon et limitant les phénomènes parasites intervenant lors des essais. La dilatation des échantillons lors du passage du courant est absorbée (*fig.* 1) par une lame d'acier souple de faible épais-

seur qui évite le flambage de l'échantillon et, par suite, la diminution du champ de diffraction des rayons X. Dans un stade préalable aux essais, les rubans métalliques utilisés polis mécaniquement subissent un recuit à 1150°C sous vide pendant 48 h suivi d'un traitement de cyclage thermique ([3]) permettant aux sous-grains d'atteindre une taille limite suffisante afin d'être facilement distingués sur les plaques photographiques réceptrices.

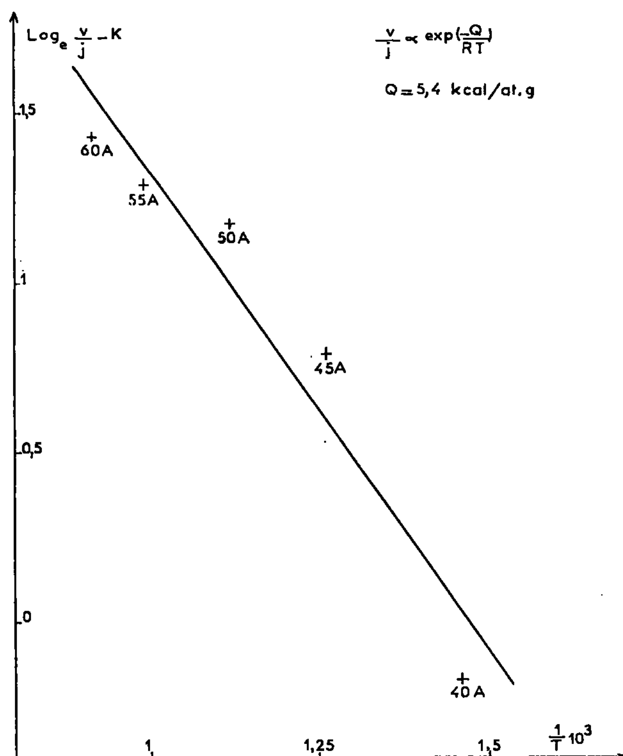


Fig. 2

2. Expériences. — Dans toute l'étude réalisée, seule la famille de plans réflecteurs (440) a été utilisée, le passage du courant se faisant dans la direction perpendiculaire à la direction de laminage dans l'intervalle de température 410-820°C. Les sous-joints mis en évidence se déplacent globalement et l'amplitude de leur migration est mesurée dans le référentiel fixe lié au laboratoire. Le comportement de ces sous-joints est analogue à celui des repères inertes utilisés dans les expériences d'électrodiffusion et leur déplacement global confirme la stabilité remarquable de la sous-structure du Fe-Si 3,1 % déjà démontrée par Dunn et Daniels ([4]).

Chauffage en courant alternatif. — Le passage d'un courant alternatif d'intensité efficace égale à 50 A pendant 5 jours ne provoque pas de déplacement des sous-joints détectés par la méthode. Cette expérience permet d'affirmer que la dilatation, le gradient thermique et le fluage de l'échan-

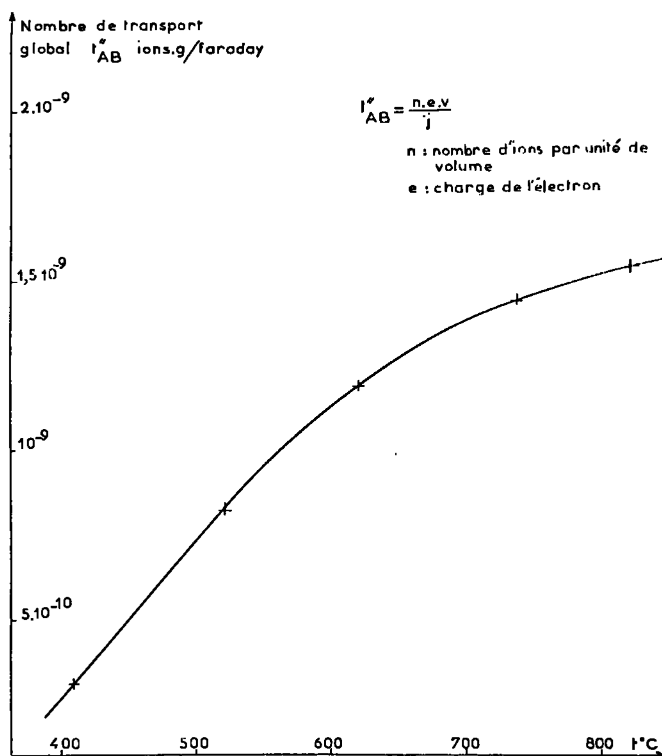


Fig. 3

tillon sur la tête goniométrique utilisée n'interviennent pas de façon appréciable dans le déplacement éventuel des sous-joints.

Chauffage en courant continu. — Les *sous-joints* se déplacent globalement vers l'anode (+) et l'inversion du sens de passage du courant provoque une inversion de leur sens de migration. De plus, l'expérience a montré que le déplacement apparaît comme une grandeur que l'on peut considérer comme étant très sensiblement proportionnelle au temps de passage du courant. Dans ces expériences, le déplacement mesuré en vraie grandeur sur la plaque réceptrice à grain très fin ne peut pas être déterminé au-delà de la température de 820°C, non par la diminution importante de résolution des clichés, mais par la détérioration lors des deux poses successives de la plaque nucléaire malgré son système de protection contre le rayonnement thermique.

3. Résultats. — Des expériences réalisées il ressort tout d'abord avec les hypothèses faites que le transport de *matière* dans le Fe-Si 3,1 % s'effectue lors d'une électrodiffusion vers la cathode (—). La courbe 1 donnant le logarithme népérien du rapport de la vitesse v de déplacement à la densité de courant j traversant l'échantillon en fonction de l'inverse de la température absolue T permet de déterminer l'énergie d'activation du phénomène d'électromigration des sous-joints de polygonisation. Elle s'élève à

$$Q = 5,4 \text{ kcal/at-g}.$$

L'alliage binaire que constitue le matériau étudié est du type solution solide de substitution ([5]), il correspond à la phase α du diagramme des alliages fer-silicium. Dans l'hypothèse que dans l'alliage homogène que constitue le matériau de l'échantillon, le temps d'application du champ électrique ne modifie pas de façon notable la composition de la partie centrale, il est possible, à partir de la valeur de la densité de courant, de déterminer le nombre de transport global (au sens de Wagner et Seith) ([6]) pour chaque expérience réalisée (courbe 2).

(*) Séance du 29 mai 1972.

([1]) J. C. Pieri, J. Bagnol et E. Berger, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 736.
([2]) J. C. Pieri, J. Bagnol, E. Berger et R. Jouty, *J. Mat. Science*, 6, 1971, p. 1192.
([3]) H. Hu et H. H. Podgurski, *Trans. Met. Soc. A. I. M. E.*, 233, 1965, p. 1113.
([4]) C. G. Dunn et F. W. Daniels, *Trans. A. I. M. E. J. Metals*, 191, 1951, p. 147.
([5]) R. J. Borg et D. Y. Lai, *J. Appl. Phys.*, 41, 1970, p. 5193.
([6]) Y. Adda et J. Philibert, *La diffusion dans les solides*, II, 1966, p. 893.

Laboratoire de Physique des Métaux,
Université des Sciences
et Techniques du Languedoc,
place Eugène-Bataillon,
34000 *Montpellier,*
Hérault.

CHIMIE STRUCTURALE. — *Mise en évidence d'un changement de phase de l'éthylènediamine solide.* Note (*) de MM. **Michel Jouan** et **Nguyen Quy Dao**, présentée par M. Jean Lecomte.

Le spectre Raman de l'éthylènediamine a été enregistré à diverses températures, ce qui a permis de mettre en évidence un changement de phase à l'état solide, vers — 80°C, entre la forme « basse température » et une forme stable à « très basse température ». Une attribution de bandes du squelette N—C—C—N a été faite pour ces conformations.

Dans le cadre de l'étude des composés d'addition des halogénures de lithium avec l'éthylènediamine, nous étudions actuellement les spectres infrarouges et Raman de ces composés. Il nous a paru intéressant de bien connaître également les spectres de vibration de l'éthylènediamine pure, d'autant plus que des travaux récents ont porté sur la structure de l'éthylènediamine solide, par diffraction de rayons X ([1]) et, à l'état gazeux, par diffraction électronique ([2]).

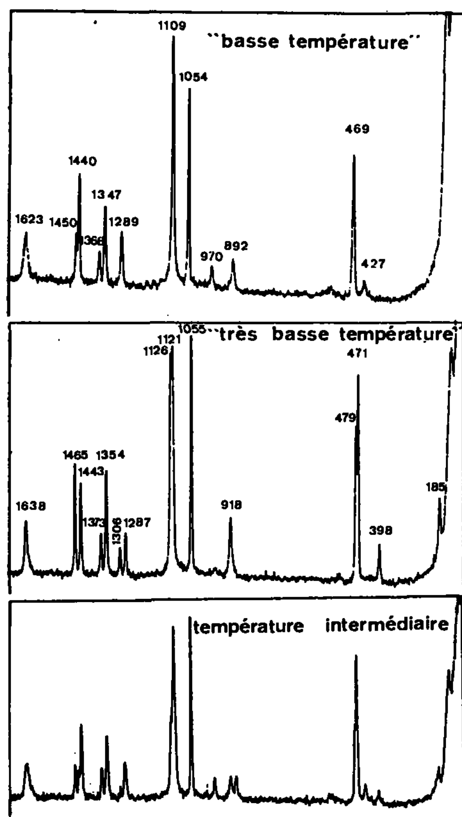
Les spectres de vibration, parus dans la littérature, concernent principalement l'absorption infrarouge de l'éthylènediamine et de l'éthylènediamine-d_4 ($ND_2-CH_2-CH_2-ND_2$), à l'état solide, liquide et gazeux ([3]), ainsi que le spectre Raman de l'éthylènediamine liquide ([4]), indépendamment de nombreuses études, par infrarouge, portant sur des complexes. Par contre, à notre connaissance, aucune étude n'a été faite par spectroscopie Raman sur l'éthylènediamine solide.

Pour notre travail, nous avons utilisé de l'éthylènediamine « Merck » distillée deux fois sur sodium et de l'éthylènediamine-d_4 obtenue suivant le procédé décrit par Gray et Lord [([3]), ([5])]. Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre Raman-Laser « Coderg » PH 1, en utilisant la raie à 488,0 nm d'un laser à argon « Spectra-Physics » modèle 141. Pour les mesures à basse température, nous avons utilisé une cellule à température variable Cryocirc « Coderg », refroidie avec de l'azote liquide.

Nous avons donc enregistré, d'abord, à température ordinaire, le spectre Raman de l'éthylènediamine, pour laquelle nous avons sensiblement retrouvé les valeurs indiquées dans la littérature, et de l'éthylènediamine-d_4. Nous avons ensuite effectué des enregistrements à des températures de plus en plus basses.

Nous avons ainsi obtenu, par cristallisation lente, des échantillons « basse température » présentant souvent les caractéristiques de polarisation d'un monocristal. En continuant à refroidir lentement, avec l'éthylènediamine, nous pouvons observer l'apparition d'une nouvelle phase. Cette phase « très basse température » est polycristalline et présente

un spectre Raman assez différent du précédent avec dédoublement de pics, déplacement de pics, apparition de nouveaux pics et disparition des effets de polarisation. En réchauffant lentement, nous arrivons à retrouver le spectre « basse température » en passant par une superposition des



deux spectres. Par refroidissement rapide, on obtient également, à très basse température, une superposition des deux spectres, mais avec un bruit de fond beaucoup plus important. D'autre part, au cours d'un enregistrement, nous avons pu observer la transformation d'un échantillon « basse température » monocristallin en un solide « très basse température » d'une manière subite et totale.

L'obtention de cette phase « très basse température » est ainsi rendue difficile par la présence d'un équilibre métastable. En effet, nous pensons, qu'à très basse température, la cinétique de la réaction est tellement lente que la transformation totale entre phases solides est difficile à obtenir et ne peut se produire qu'assez loin de la température d'équilibre. Nous n'avons pas pu obtenir la forme « très basse température » sous forme polarisée, ni, pour l'instant, avec l'éthylènediamine-d_4 ([7]).

Par analyse thermique différentielle et par diffraction de rayons X, Mme Jamet a confirmé l'existence d'un changement de phase entre la forme *trans*, dont elle a déterminé la structure ([1]) et une forme stable à plus basse température; la température de cette transformation se situe vers — 80°C ([6]).

La comparaison des spectres des états liquide et solide « basse » et « très basse température » de l'éthylènediamine et de l'éthylènediamine-d_4 et, en particulier, des bandes dues aux vibrations du squelette N—C—C—N nous a montré que, conformément aux résultats structuraux, l'éthylènediamine « basse température » présente une conformation *trans*. Le dédoublement de certaines de ces raies suggère que la forme « très basse température » est de forme *gauche* ou peut-être *cis*.

A l'aide de ces résultats et en utilisant la théorie des groupes, nous avons procédé à une attribution des bandes du squelette, basée sur la forme *trans* à « basse température », qui nous conduit à des résultats légèrement différents de ceux de Sabatini et Califano ([3]).

Le dénombrement des bandes du squelette de la molécule d'éthylènediamine ($3\times4-6=6$), suivant que la configuration est *gauche*, *cis* ou *trans* est le suivant :

Gauche (C_2) : $4\,A+2\,B$, toutes actives en Raman et en infrarouge.

Cis (C_{2v}) : $3\,A_1+A_2+2\,B_2$, toutes actives en Raman, la vibration A_2 (torsion N—C—C—N) étant seule inactive en infrarouge.

Trans (C_{2h}) : $3\,A_g+A_u+2\,B_u$, les trois A_g (l'élongation C—C, une élongation C—N et une déformation N—C—C—N) étant seules actives en Raman, les trois autres ($2\,B_u$: élongation C—N et déformation N—C—C—N; A_u : torsion N—C—C—N) étant seules actives en infrarouge.

La raie Raman à 186 cm^{-1} à l'état liquide disparaît à « basse température » et réapparaît à « très basse température ». Dans l'éthylènediamine-d_4, une très faible bande est observée vers 180 cm^{-1}. Nous l'avons attribuée à la torsion N—C—C—N (A_u).

A 474 cm^{-1}, on trouve, à l'état liquide, une raie partiellement polarisée correspondant à « basse température » à une raie située à 469 cm^{-1}. Dans l'éthylènediamine-d_4, cette raie se déplace vers les basses fréquences (440 cm^{-1} à l'état liquide et 429 cm^{-1} à l'état solide). Nous avons attribué cette raie à la déformation symétrique (A_g) du squelette N—C—C—N. A « très basse température », cette raie se dédouble en deux raies à 471 et 476 cm^{-1}.

La raie située à 1058 cm^{-1} à l'état liquide et 1054 cm^{-1} à « basse température » correspond à une seule raie à 1055 cm^{-1} à « très basse température »; on la retrouve à 1066 cm^{-1} dans l'éthylènediamine-d_4 liquide et à 1051 cm^{-1} à l'état solide. Nous l'avons attribuée à l'élongation C—C (A_g).

Enfin, les raies à 1088 et 1099 cm^{-1} à l'état liquide correspondent à une raie à 1109 cm^{-1} à « basse température » qui est remplacée par deux raies

à 1121 et 1128 cm^{-1} à « très basse température ». Ces raies se retrouvent à 1041 cm^{-1} dans l'éthylènediamine-d_4 liquide et à 1036 cm^{-1} à l'état solide. Nous les avons attribuées aux élongations C—N ($A_g + B_u$).

Nous poursuivons actuellement cette étude pour vérifier l'attribution des bandes à l'état liquide et à « très basse température » et effectuer une analyse en coordonnées normales portant sur l'ensemble de la molécule.

(*) Séance du 29 mai 1972.

(1) S. Jamet-Delcroix et H. Gillier-Pandraud, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 771-773.

(2) A. Yokozeki et K. Kuchitsu, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 44, 1971, p. 2926-2930.

(3) A. Sabatini et S. Califano, *Spectrochim. Acta*, 16, 1960, p. 677-688.

(4) S. A. S. Ghazanfar, J. J. Edsall et D. V. Myers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 559-564.

(5) A. P. Gray et R. C. Lord., *J. Chem. Phys.*, 26, 1957, p. 690-705.

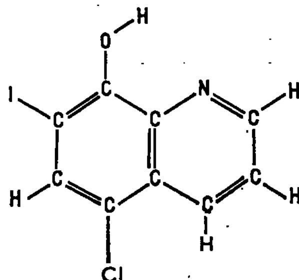
(6) S. Jamet-Delcroix, Communication personnelle.

(7) Au moment de mettre sous presse, nous avons observé la forme « très basse température » avec de l'éthylènediamine-d_4 distillée plusieurs fois sur sodium.

Institut de Chimie,
École Centrale
des Arts et Manufactures,
92290 *Châtenay-Malabry,*
Hauts-de-Seine.

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline du 5-chloro 7-iodo 8-quinolinol (chloroiodoquine).* Note (*) de MM. **Jean-Michel Léger, Pierre Marsau** et **Jacques Housty**, présentée par M. Jean Wyart.

La chloroiodoquine a pour formule développée :



La détermination de sa structure atomique a été entreprise dans le cadre du groupe Melanoma de recherche anticancéreuse. Cette molécule possède la faculté de se fixer sur certaines tumeurs malignes; si l'on échange l'iode atomique par de l'iode 131 on peut alors espérer par scintigraphie, dresser la topographie de la tumeur.

Les paramètres de la maille cristalline ont été déterminés à partir des angles d'Euler, mesurés au diffractomètre à monocristal, correspondant à des réflexions choisies dans toute la sphère.

Un affinement par moindres carrés conduit aux valeurs suivantes :

$$\left.\begin{array}{l} a = 14,521 \pm 0,008 \text{ Å} \\ b = 4,141 \pm 0,005 \\ c = 16,61 \pm 0,01 \end{array}\right\} \beta = 111,50 \pm 0,15^{\circ}.$$

Groupe d'espace : $P\,2/c$.

Les facteurs de structure ont été obtenus à partir des mesures d'intensités sur un diffractomètre automatique type « Siemens ».

Pour déterminer la structure cristalline nous avons placé l'atome d'iode dans l'espace tridimensionnel, à partir d'une fonction de Patterson, et appliqué ensuite la méthode de « l'atome lourd ».

L'affinement des paramètres de position et d'agitation thermique des atomes a été réalisé sur ordinateur « IBM » 360-44 à partir du programme de F. R. Ahmed.

TABLEAU

Positions atomiques et coefficients d'agitation thermique des atomes

N°	Nature	x	y	z	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{23}	B_{13}	B_{12}
1.....	Azote	0,064	0,537	0,353	0,00314	0,04877	0,00230	—0,00010	0,00127	—0,00099
2.....	Carbone	0,040	0,368	0,409	0,00379	0,06580	0,00370	—0,00220	0,00274	—0,00100
3.....	»	0,109	0,272	0,491	0,00468	0,05668	0,00334	0,00262	0,00291	0,00271
4.....	»	0,205	0,375	0,514	0,00446	0,04056	0,00228	—0,00068	0,00214	0,00490
5.....	»	0,234	0,551	0,456	0,00367	0,03639	0,00197	0,00035	0,00156	0,00734
6.....	»	0,330	0,073	0,471	0,00244	0,04843	0,00189	—0,00161	—0,00001	0,01033
7.....	»	0,354	0,838	0,412	0,00300	0,04837	0,00239	—0,00208	0,00142	0,00050
8.....	»	0,279	0,902	0,330	0,00361	0,03547	0,00251	0,00147	0,00160	0,00244
9.....	»	0,185	0,795	0,311	0,00305	0,04780	0,00191	—0,00039	0,00036	0,00358
10.....	»	0,160	0,626	0,373	0,00265	0,04009	0,00200	—0,00107	0,00064	0,00547
60.....	Chlore	0,423	0,597	0,572	0,00261	0,08032	0,00253	0,00390	—0,00034	0,00373
80.....	Iode	0,323	1,124	0,236	0,00566	0,04123	0,00275	—0,00018	0,00376	—0,00739
90.....	Oxygène	0,116	0,852	0,230	0,00350	0,07584	0,00242	0,00546	—0,00012	—0,00420

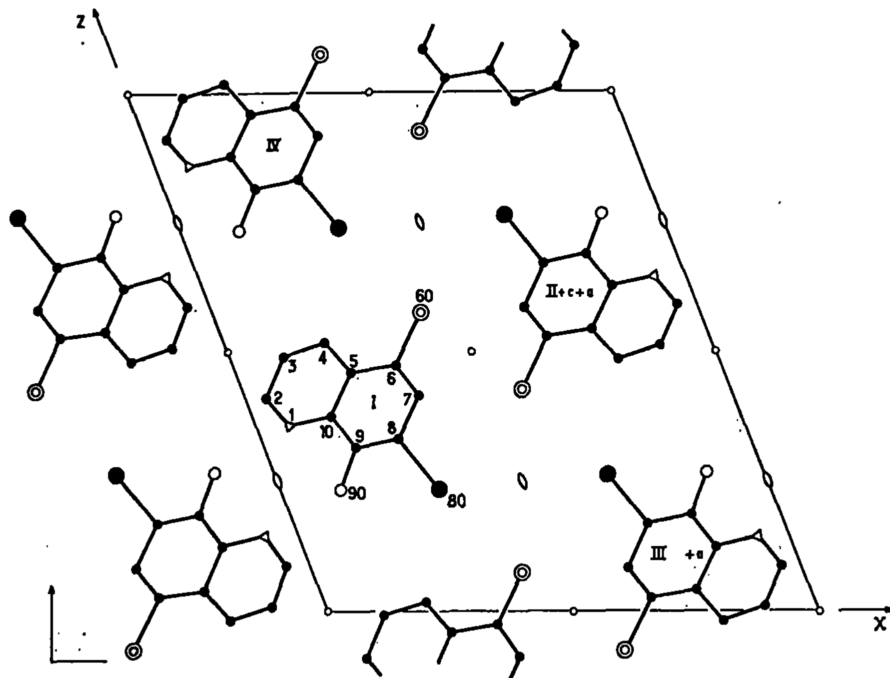


Fig. 1. — Projection de la structure parallèlement à l'axe OY.

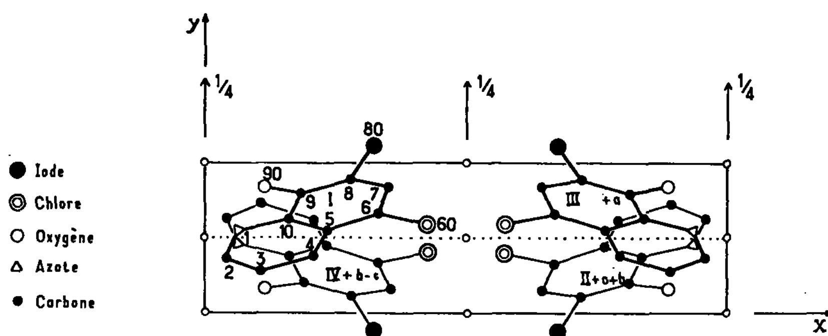


Fig. 2. — Projection de la structure parallèlement à l'axe OZ.

Les positions atomiques et les coefficients d'agitation thermique anisotrope du tableau correspondent à une valeur du facteur d'accord R = 0,10.

L'analyse de la structure montre que la cohésion cristalline semble assurée en majeure partie par une liaison hydrogène O—H...N :

O (90, Mol. I) — N (1, Mol. III) = 2,80 Å,
O (90, Mol. III) — N (1, Mol. I) = 2,80 Å,

ainsi que par un contact étroit I—I :

$$\text{I (80, Mol. I)} — \text{I (80, Mol. I} + b) = 4{,}14 \text{ Å}.$$

Actuellement nous recherchons les atomes d'hydrogène par sections de densité autour de leur site théorique déterminé à partir des positions actuelles des atomes de carbone et d'azote, de façon à préciser les interactions moléculaires.

(*) Séance du 3 mai 1972.

Laboratoire de Cristallographie,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33400 *Talence, Gironde.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une détermination du rayon du cation Pa^{+5} en coordination* 6. Note (*) de M. **Paul Poix**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'existence d'une famille de composés Ba_2LnPaO_6 à structure type perovskite (Ln = terre rare, Y, In et Sc) permet d'atteindre le rayon ionique du cation Pa^{+5} en coordination 6. La valeur proposée est $1{,}06_5$ Å, valeur qui se replace parmi les valeurs caractéristiques des cations isoélectronique du radon.

Les résultats de l'étude cristallographique des composés cubiques à structure perovskite de formule $Ba_2(LnPa)O_6$ (Lu = terre rare, Y, In et Sc) menée par Keller [1] permet d'envisager un calcul direct de la distance caractéristique « métal-oxygène » en coordination 6 du protactinium dans l'état d'oxydation + 5; cette distance dans la suite de ce travail sera désignée par $\beta_{Pa^{+5}}$.

Le calcul de $\beta_{Pa^{+5}}$ se fait à partir de la relation fondamentale [2] :

$$\text{(I)} \qquad \frac{\sqrt{2}+1}{2}\,\bar{a}_e = \beta + \theta,$$

dans laquelle :

— β représente la distance caractéristique « métal-oxygène » du cation en coordination 6;

— θ représente la distance caractéristique « métal-oxygène » du cation en coordination 12;

— $\bar{a}_e$ représente le paramètre équivalent d'une maille cubique contenant un groupe ABO_3 par maille. Dans tous les cas $\bar{a}_e$ se calcule au moyen de la relation

$$\text{(II)} \qquad a_e = \left|\frac{V}{n}\right|^{1/3}$$

(V, volume d'une maille contenant n molécules ABO_3).

Dans le cas d'une « molécule » contenant plusieurs cations de nature différente en coordination 6 ou 12, il y a lieu de considérer la valeur pondérée $\bar{\beta}$ ou $\bar{\theta}$ qui dépend de la nature des cations et de leur concentration.

C'est ainsi que dans les cas proposés on a

$$\theta_{Ba} = 2{,}886 \text{ Å} \quad (^2),$$

$$\bar{\beta} = \frac{1}{2}[\beta_{Ln^{+3}} + \beta_{Pa^{+5}}].$$

La relation (I) devient,

$$\text{(III)} \qquad \frac{\sqrt{2}+1}{2}\,a_e = \theta_{Ba} + \frac{1}{2}[\beta_{Ln^{+3}} + \beta_{Pa^{+5}}].$$

Tous les composés étudiés sont cubiques et contiennent 8 « molécules » ABO_3 par maille, d'où, d'après la relation (II) :

$$\bar{a}_c = \left[\frac{a^3}{8}\right]^{1/3} = \frac{a}{2}.$$

Or les valeurs de $\beta_{Ln^{+3}}$ sont connues (3) et $\beta_{Pa^{+5}}$ peut être calculé d'après la relation (III).

Dans le tableau I sont reportés la nature du composé, le paramètre cristallin expérimental, la valeur $\beta_{Pa^{+5}}$ calculée pour chaque cas et les écarts à la valeur moyenne $\beta_{Pa^{+5}}$ soit $2,37_3$ Å.

TABLEAU I

Valeurs calculées de $\beta^{Pa^{+5}}$ *pour les composés* Ba_2LnPaO_6

Composés	a expérimental (Å)	$\beta_{Pa^{+5}}$ (Å)	$\Delta.10^3$ Å
Ba_2LaPaO_6	8,885	2,356	17
Ce	8,800	(2,294)	–
Pr	8,862	2,390	17
Nd	8,840	2,385	12
Sm	8,792	2,367	6
Eu	8,783	2,370	3
Gd	8,774	2,377	4
Tb	8,753	2,374	1
Dy	8,740	2,375	2
Ho	8,730	2,377	4
Er	8,716	2,378	5
Tm	8,692	2,368	5
Yb	8,678	2,365	8
Lu	8,666	2,365	8
Y	8,718	2,365	8
In	8,596	2,358	15
Sc	8,549	2,374	1

A l'exception du composé $Ba_2(CePa)O_6$, sur lequel nous n'avons aucune explication à proposer, le tableau I met en évidence une bonne constante de $\beta_{Pa^{+5}}$, compte tenu des erreurs expérimentales sur le paramètre a et d'une incertitude de $\pm$ 0,005 Å sur les valeurs $\beta_{Ln^{+3}}$ et θ_{Ba}. Nous conviendrons d'adopter

$$\beta_{Pa^{+5}} = (2,37_3 \pm 0,007)\ \text{Å}.$$

Cette valeur permet de calculer le rayon du protactinium Pa^{+5} en affectant au rayon ionique de l'oxygène la valeur 1,308 Å (4), ce qui donne

$$r_{Pa^{+5}} = (1,06_5 \pm 0,007)\ \text{Å}.$$

Il est intéressant de placer la valeur $\beta_{Pa^{+5}}$ parmi les distances caractéristiques des cations isoélectronique à structure radon, en coordination 6 d'oxygène.

Le tableau II permet de constater que la valeur $\beta_{Pa^{+5}}$ se place bien parmi les valeurs caractéristiques pour la coordination 6 d'oxygène des cations isoélectroniques à structure radon.

TABLEAU II

Cations	Ac^{+3}	Th^{+4}	Pa^{+5}	U^{+6}
β	$2,72_0$ Å	$2,53_4$ Å	$2,37_3$ Å	$2,23_9$ Å
r	$1,41_3$ Å	$1,22_6$ Å	$1,06_5$ Å	$0,93_1$ Å

(*) Séance du 29 mai 1972.

(1) C. Keller, *J. Inorg. Chem.*, 27, 1965, p. 321.
(2) P. Poix, *Bull. Soc. franç. Céram.*, 72, 1966, p. 3.
(3) P. Poix, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1139.
(4) P. Poix, Communication orale, Journée sur les pérovskites, Paris, 13 novembre 1970.

Laboratoire de Chimie minérale,
Bât. nº 420,
Université de Paris,
Faculté des Sciences,
91400 *Orsay, Essonne.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Nouvelles données structurales sur des composés de type* $ABXO_4$. Note (*) de Mme **Marie-Thérèse Paques-Ledent**, présentée par M. Georges Chaudron.

On a établi, par diffraction des rayons X et spectrométrie vibrationnelle, le type structural d'une série de phosphates, arséniates, vanadates, silicates et germanates répondant à la formule générale $ABXO_4$.

Une étude d'ensemble de la cristallochimie des composés de formule générale $ABXO_4$ nous a conduite à la synthèse de nouveaux composés de ce type, à la détermination d'un certain nombre de structures non établies jusqu'à présent et, dans quelques cas, à la révision de structures proposées par d'autres auteurs.

Les composés discutés dans cette Note correspondent aux formules suivantes :

1° $A^{I}B^{II}X^{V}O_4$ où $A^{I} = Li$, Na; $B^{II} = Mg$, Ni, Co, Fe, Mn, Cd, Zn, Ca, Sr, Ba; $X^{V} = P$, As, V.

2° $A^{I}B^{III}X^{IV}O_4$ où $A^{I} = Li$, Na; $B^{III} = In$, Sc, Y, lanthanides; $X^{IV} = Si$, Ge.

Les structures proposées (tableaux I et II) ont été déduites de l'étude du diagramme X de poudre et confirmées par spectrométrie vibrationnelle ([1]).

Dans de nombreux cas, et en particulier pour les composés de type olivine (type le plus largement représenté), il existe entre les diagrammes X de poudre de la substance étudiée d'une part, et d'une substance de référence de structure connue d'autre part, des analogies suffisamment étroites (même succession des raies de diffraction; mêmes règles d'extinction systématique), pour pouvoir établir entre elles une relation d'isotypie. Pour ces composés de structure bien connue, il se confirme que la similitude des structures s'accompagne d'une étroite analogie des spectres vibrationnels (infrarouge et Raman).

Des données spectroscopiques peuvent donc être mises à profit lorsque la diffraction des rayons X ne donne pas de garanties suffisantes quant à la similitude de deux structures, ou lorsque l'interprétation d'un diagramme X de poudre n'est pas unique : lorsqu'il existait plusieurs interprétations possibles du diagramme X (mêmes règles générales d'extinction systématique pour deux ou plusieurs groupes d'espace), le choix a été fait sur la base d'analogies entre les spectres vibrationnels, et principalement sur les propriétés de symétrie des sites occupés par les cations.

TABLEAU I

Types structuraux des composés $A^{I}B^{II}X^{V}O_4$

B^{II}	Mg	Ni	Co	Zn	Fe	Mn	Cd	Ca	Sr	Ba
Rayon ionique (Å) [4]	0,66	0,69	0,72	0,74	0,74	0,80	0,97	0,99	1.12	1,34
$LiB^{II}PO_4$	O	O	O	P*	O	O	O		K*	K*
$LiB^{II}AsO_4$	O*	O	O	P	—	O	O			
$LiB^{II}VO_4$	hp Sp O*	Sp	Sp	hp Sp P	—	O*	O*			
$NaB^{II}PO_4$			ht P* N	P*	N	hp O [6] N	N	ht α bt β	ht α bt β	ht α bt β
$NaB^{II}AsO_4$				P*	—	O	ht i ht O	ht i bt O	ht α bt β	ht α bt β
$NaB^{II}VO_4$							O*	O*		

ABRÉVIATIONS. — *Structure.* — O : olivine; P : phénacite; Sp : spinelle; N : Na_2SO_4-III ; α : α-K_2SO_4 ; β : β-K_2SO_4; K : $LiKSO_4$: α' : α'_{II}-Ca_2SiO_4. bt : basse température; ht : haute température; hp : haute pression; * : pseudo-structure; i : indéterminé; — : non obtenu.

TABLEAU II

Types structuraux des composés $A^{I}B^{III}X^{IV}O_4$

B^{III}	Sc	In	Lu	Yb	Tm	Er	Ho	Y	Dy	Tb	Gd	Eu	Sm	Nd	Pr	La
Rayon ionique (Å) [5]	0,745	0,81	0,861	0,868	0,88	0,89	0,901	0,90	0,912	0,923	0,938	0,947	0,958	0,983	0.997	1.045
$LiB^{III}SiO_4$	O	O	O	O	ht α' bt O	ht α' bt O	ht α' bt O	ht α' bt O	α'	α'	α'	α'	α'	α'	α'	α'
$LiB^{III}GeO_4$	O	O	O	O	O	O	O	O	O	i	i	i	i	α'	α'	α'
$NaB^{III}SiO_4$			O	O	ht α' bt O	ht α' bt O	ht α' bt O	ht α' bt O	α'	α'	α'	α'	α'	α'	α'	α'
$NaB^{III}GeO_4$		O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	α'	α'	α'

Dans certains cas cependant, il n'a pas été possible d'aller au-delà d'une pseudo-structure. Par exemple, une série de vanadates (parmi lesquels $LiMgVO_4$ auquel Blasse [2] attribue une structure olivine) sont manifestement apparentés à l'olivine, mais leurs diagrammes X contiennent des raies interdites dans le groupe D_{2h}^{16} de l'olivine.

De même, le composé $LiZnPO_4$ possède un diagramme X de poudre extrêmement complexe mais son spectre d'absorption infrarouge présente avec celui de $LiZnAsO_4$ (structure phénacite) de telles similitudes qu'il s'agit très probablement d'une structure phénacite déformée.

Une structure de type phénacite est également représentée chez des composés sodés tels que $NaCoPO_4$ (variété haute température), $NaZnPO_4$ et $NaZnAsO_4$ qui constituent de nouveaux exemples de la coordination tétraédrique du sodium, tandis que pour quatre composés $NaB^{II}PO_4$, des mesures de densité [3] permettent de proposer une structure apparentée à celle de Na_2CrO_4, ce que confirme le spectre vibrationnel.

A l'examen des tableaux I et II, il apparaît que pour les composés $ABXO_4$ étudiés, la valeur du rapport des rayons ioniques des cations A, B et de l'anion oxygène semble un critère insuffisant pour déterminer le type structural d'une substance; les caractéristiques de la configuration électronique des cations (pour les composés de zinc par exemple) semblent contribuer au moins partiellement au passage d'un type de structure à un autre type.

(*) Séance du 29 mai 1972.

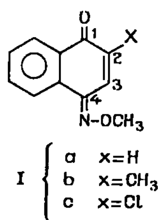
(1) M.-Th. Paques-Ledent, *Thèse de Doctoral*, Liège, 1972.
(2) G. Blasse, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25, 1963, p. 230.
(3) Ces mesures ont été effectuées au laboratoire du Professeur Hagenmuller à Bordeaux.
(4) L. H. Ahrens, *Geochim. Cosmoch. Acla*, 1952, p. 155.
(5) R. D. Shannon et C. T. Prewitt, *Acla Cryst.*, B, 26, 1970, p. 1046.
(6) A. Bystrom, *Ark. Kem. Miner. Geol.*, 17 B, 1944, p. 1.

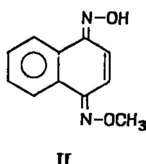
Laboratoire
de Spectrométrie vibrationnelle,
Institut de Chimie,
Université de Liège,
4000-Sart-Tilman, Liège,
Belgique.

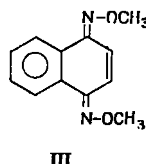
CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de quelques oximes O-méthylées dérivées de la naphtoquinone*-1.4. Note (*) de MM. **Jean-François Chantot** et **Alain Dargelos**, présentée par M. Georges Champetier.

On décrit la préparation de quelques oximes O-méthylées dérivées de la naphtoquinone-1.4 par les méthodes utilisées dans la série de la *p*-benzoquinone. La présence d'un noyau benzénique supplémentaire entraine une gène stérique qui restreint le nombre des dérivés susceptibles d'être synthétisés. La méthylation des oximes de la naphtoquinone-1.4 au moyen du sulfate de méthyle constitue une méthode originale de préparation des dérivés O-méthylés correspondants.

Nous avons préparé les dérivés O-méthylés d'oximes de la série de la naphtoquinone-1.4 (I), (II) et (III) en généralisant les résultats obtenus pour les *p*-benzoquinones oximes [([1]) à ([4])]. Seule, à notre connaissance, la naphtoquinone-1.4 monoxime O-méthylée (I *a*) était déjà préparée [([5]), ([6])].







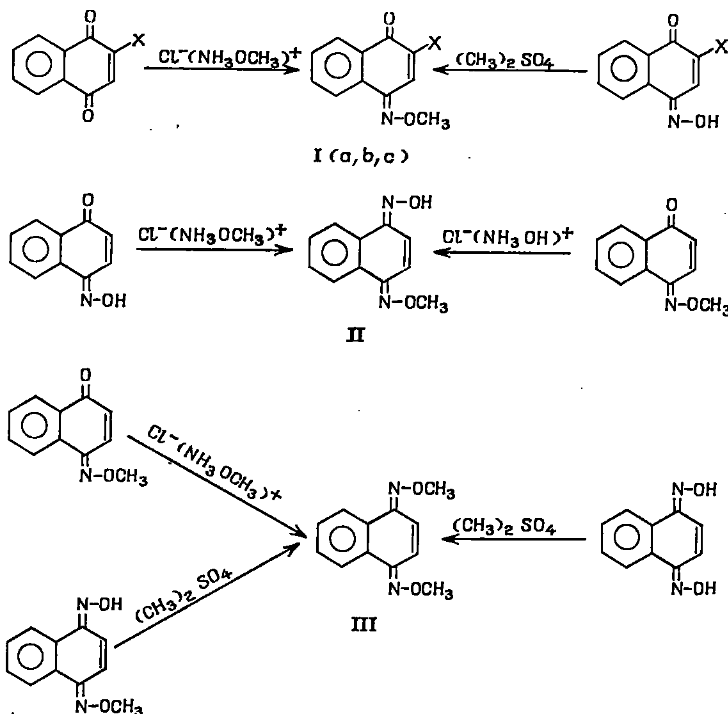
I { a x=H; b x=CH$_3$; c x=Cl   II   III

Pour les monoximes [série (I)] nous avons pu obtenir les dérivés O-méthylés substitués ([7]) [(I *b*) : CH_3, (I *c*) : Cl)] en 2 sur le cycle quinonique. Par contre, comme pour les *p*-benzoquinones, il n'a pas été possible de synthétiser les dérivés substitués en 3 par oximation directe.

La préparation de ces derniers dérivés s'avère également impossible en utilisant la méthode de nitrosation adoptée dans la série de la *p*-benzoquinone : nitrosation des phénols méta substitués qui conduisent aux oximes tautomères des *p*-nitrosophénols, oximes que l'on méthyle ensuite sur l'oxygène fonctionnel. Il semble que cet échec résulte de l'encombrement stérique supplémentaire apporté par le noyau benzénique accolé (ainsi nous n'avons pu réussir l'oximation directe de la 2.3-dichloro-naphtoquinone-1.4). Cette raison nous paraît également susceptible d'expliquer que nous n'ayions pu obtenir de dioximes mono ou di-O-méthylées [(II) ou (III)] que pour le dérivé non substitué.

Les composés préparés ont été obtenus soit par méthylation directe des oximes par le sulfate de méthyle, soit par oximation d'un groupement carbonyle au moyen du chlorure de méthoxyammonium. L'ensemble des réactions utilisées est résumé par les schémas ci-après.

Pour chaque série, (I), (II) ou (III), les diverses préparations conduisent à des dérivés rigoureusement identiques (constantes physiques, spectres infrarouges). Quatre composés nouveaux ont été ainsi préparés.



Méthyl-2 *naphtoquinone*-1.4 *oxime*-4 O-*méthylée* (I *b*) : Cristaux jaune vif; F 128°C; $\nu_{C=O}$ 1651 cm^{-1}.

Analyse : $C_{12}H_{11}NO_2$, calculé %, C 71, 64; H 5, 47; N : 6, 96; O 15, 92; trouvé %, C 71, 85; H 5, 47; N 6, 86; O 16, 04.

Chloro-2 *naphtoquinone*-1.4 *oxime*-4 O-*méthylée* (I *c*) : Cristaux jaune vif; F 128°C; $\nu_{C=O}$ 1670 cm^{-1}.

Analyse : $C_{11}H_8NO_2Cl$, calculé %, C 59, 59; H 3, 61; N 6, 32; O 14, 44; Cl 16, 07; trouvé %, C 59, 43; H 3, 69; N 6, 16; O 14, 38; Cl 16, 12.

Naphtoquinone-1.4 *dioxime*-1.4 *mono* O-*méthylée* (II) : Cristaux incolores; F 169°C; ν_{O-H} 3 585 cm^{-1}.

Analyse : $C_{11}H_{10}N_2O_2$, calculé %, C 65, 34; H 4, 95; N 13, 85; O 15, 84; trouvé %, C 65, 33; H 4, 92; N 13, 70; O 16, 00.

Naphtoquinone-1.4 *dioxime*-1.4 *di*-O-*méthylée* (III) : Cristaux incolores; F 98°C; ν_{O-H} 3 584 cm^{-1}.

Analyse : $C_{12}H_{12}N_2O_2$, calculé %, C 66, 66; H 5, 55; N 12, 96; O 14, 81; trouvé %, C 66, 76; H 5, 48; N 12, 96; O 15, 10.

CONDITIONS OPÉRATOIRES. — A. *Monoximes O-méthylées* (I). — 1. *Oximation des naphtoquinones*-1.4 : Les naphtaquinones-1.4 et le chlorure de méthoxyammonium sont utilisés en proportions stœchiométriques et les réactions sont effectuées à chaud (reflux) en milieu hydroalcoolique (80 % en alcool éthylique environ). Il est nécessaire d'être initialement en milieu acide pour éviter l'oxydation de l'hydroxylamine O-méthylée par les naphtoquinones-1.4. Au bout de 4 à 5 h, après refroidissement, une partie des dérivés O-méthylés (I) précipite sous forme de fines aiguilles jaunes. L'addition d'eau au filtrat provoque la précipitation du reste du produit que l'on traite rapidement par une solution de potasse 1,5 N afin d'éliminer les traces de naphtoquinones n'ayant pas réagi. Les rendements sont de l'ordre de 70 %. Recristallisées dans l'éther de pétrole, les oximes O-méthylées se présentent sous forme d'aiguilles jaune vif.

2. *Méthylation des naphtoquinones*-1.4 *oximes*-4 : Comme cela a été fait dans la série de la *p*-benzoquinone, les naphtoquinones oximes (1/100 mole) ont été méthylées par un excès de sulfate de méthyle (1/30 mole) en présence de carbonate de sodium (1/15 mole) en milieu hydroalcoolique (80 % en alcool éthylique environ) avec chauffage modéré (70°C). Au bout de 2 h, l'addition d'eau provoque la précipitation totale des oximes O-méthylées : le produit brut ainsi obtenu est traité rapidement par une solution de potasse 1,5 N qui élimine les naphtoquinones monoximes n'ayant pas réagi. Les produits sont recristallisés dans l'éther de pétrole. Les rendements sont de l'ordre de 25 %.

B. *Dioximes O-méthylées* [(II) et (III)]. — Les dioximes sont préparées de la même manière que les monoximes. Les réactions d'oximation sont beaucoup plus lentes (10 jours) et doivent être effectuées à une température de l'ordre de 50°C.

(*) Séance du 15 mai 1972.

(1) M. CHAILLET, A. DARGELOS et J. DESCHAMPS, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3288.
(2) A. DARGELOS, C. LEIBOVICI et M. CHAILLET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2023.
(3) M. CHAILLET, *Thèses*, Bordeaux, 1966.
(4) M. CHAILLET et J. DESCHAMPS, *Bull. Soc. Sc. nat. et phys. du Maroc*, 1, 1963, p. 27.
(5) G. H. GOLDSCHMIDT et H. SCHMID, *Chem. Ber.*, 18, 1887, p. 227.
(6) MEISENHEIMER, *Annalen*, 355, 1907, p. 305.
(7) Des essais ont montré que les méthodes utilisées peuvent être étendues à d'autres naphtoquinones substituées en position 2 (X = OCH_3, X = Br...).

Service de Biochimie,
Département de Biologie,
Centre d'Etudes nucléaires de Saclay,
B. P. n° 2, 91190 *Gif-sur-Yvette,*
Essonne.

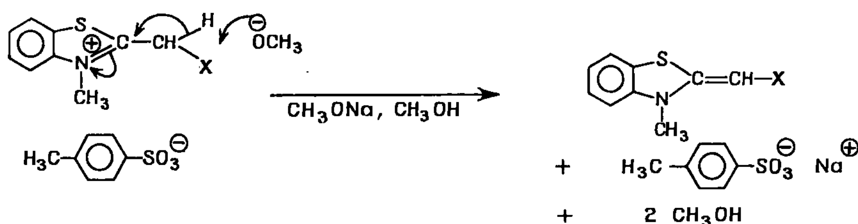
et

Laboratoire de Chimie Structurale,
Faculté des Sciences,
avenue Philippon,
64000 *Pau, Pyrénées-Atlantique.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et caractéristiques spectroscopiques de quelques anhydrobases benzothiazoliniques.* Note (*) de MM. **Jean Carrière, André Samat** et **Robert Guglielmetti**, présentée par M. Georges Champetier.

Les anhydrobases préparées sont du type *p*-X benzylidène-2 méthyl-3 benzothiazoline, où X est un substituant de la série de Hammett, ou naphtylidène-2 méthyl-3 benzothiazoline. On les obtient par action d'une base telle que le méthanolate de sodium sur les sels quaternaires de benzothiazolium correspondants. Le manque de réactivité des bases pour lesquelles X est fortement accepteur d'électrons, vis-à-vis des réactifs électrophiles est confirmé et les caractéristiques spectroscopiques ultraviolettes et RMN sont données.

Ces anhydrobases benzothiazoliniques sont obtenues à partir des tosylates de *p*-X benzyl-2 méthyl-3 ou méthylènenaphtyl-2 méthyl-3 benzothiazolium soumis à l'action du méthanolate de sodium en milieu alcoolique ([1]). Il y a arrachement d'un proton en α de la position 2, selon le schéma suivant :

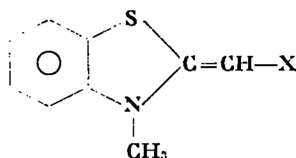


Partie expérimentale. — 1. *Mode opératoire de préparation des anhydrobases.* — Dans un ballon tricol de 100 cm^3 équipé d'un agitateur et d'une ampoule à brome, on dissout 0,01 mole de sel quaternaire dans 10 cm^3 de méthanol anhydre. Le méthanolate de sodium (0,01 mole dans 10 cm^3 de méthanol) est de préférence fraîchement préparé et ajouté goutte à goutte au mélange réactionnel refroidi par un bain de glace. Après quelques minutes d'agitation on précipite l'anhydrobase par addition d'eau (30 cm^3). On filtre, sèche et recristallise dans l'éthanol généralement. Plusieurs recristallisations sont nécessaires pour obtenir un produit pur.

Remarque. — Les anhydrobases possédant les groupements NO_2 et CN en para du noyau aromatique peuvent être obtenues facilement par action d'une base faible telle que l'eau sur les sels quaternaires correspondants.

TABLEAU I

Anhydrobases benzolhiazoliniques de type



X	Solvant de recristallisation	(*a*)	F (°C)	Analyses Calc. % C	H	N	Tr. (%) C	H	N
$—C_6H_5$ (1).....	Éthanol	51	75	75,30	5,45	5,85	75,65	5,49	5,59
$—C_6H_4F$......	»	59	111	70,10	4,67	5,45	69,38	4,74	5,80
$—C_6H_4Cl$.....	Benzène-éthanol (1 : 2)	70	135	65,80	4,40	5,12	65,29	4,37	5,21
$—C_6H_4CN$....	Éthanol	66	182	72,70	4,54	10,62	72,76	4,69	10,67
$—C_6H_4NO_2$ (2), (3), (4)......	»	60	226	63,40	4,22	9,86	63,72	4,30	9,99
$—C_6H_4CH_3$....	»	68	103	75,80	5,92	5,53	75,62	6,02	4,98
$—C_6H_4OCH_3$..	»	56	115	71,30	5,58	5,20	70,75	5,46	5,14
$—C_6H_4OH$....	»	30	105	70,60	5,10	5,48	69,47	4,45	4,78
$—C_{10}H_7$ (α) (6).	»	43	118	78,80	5,18	4,94	78,48	5,71	6,05
$—C_{10}H_7$ (β)....	Benzène-éthanol (1 : 2)	48	126	78,80	5,18	4,94	78,97	5,20	5,16

(*a*) Rdt (%) en produit recristallisé

2. *Les spectres d'absorption ultraviolette-visible* ont été enregistrés sur un spectrophotomètre « Cary » 14 à double faisceau dans l'éthanol et le cyclohexane.

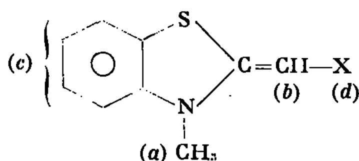
Les spectres de RMN ont été réalisés sur des appareils « Varian » HA 100 et A 60 dans l'acétone deutériée généralement, avec comme référence interne le TMS.

RÉSULTATS ET DISCUSSION. — 1. *Anhydrobases benzothiazoliniques* (tableau I). — Parmi les 10 composés préparés, 7 sont nouveaux. La *p*-nitrobenzylidène-2 méthyl-3 benzothiazoline a été obtenue antérieurement comme produit intermédiaire dans une réaction de cyclisation spiropyrannique [(2), (3)] par suite de son manque de réactivité avec les dérivés carbonylés. Knott (4) l'a également obtenue en traitant le *p*-toluène sulfonate de *p*-nitrobenzylthio-2 méthyl-3 benzothiazolium en solution hydroalcoolique par la pyridine ou la triéthylamine, dans ce cas il y a perte de soufre.

2. *L'alkylation et l'acylation* comparées des bases benzothiazoliniques montrent que les bases qui possèdent un groupement accepteur d'électrons

TABLEAU II

Spectrométrie de RMN et ultraviolette-visible des anhydrobases benzothiazoliniques du type



Substituant X	de RMN (δ.10⁻⁶) dans CD_3COCD_3 (TMS) (a)	(b)	(c) + (d)	Ultraviolette-visible — Cyclohexane λ_{max} (nm)	(log ε)	Éthanol λ_{max} (nm)	(log ε)
—C_6H_5.......	3,33	5,62	6,70-7,40	347,5 237,5 217,5 e	(4,37) (4,15) (4,27)	347 237 e 217 e	(4,41) (4,20) (4,39)
—C_6H_4OH....	3,85	5,64	6,80-7,45 OH : 9,5	331,5 très peu soluble		333 272,5 e 232 e	(3,65) (3,67) (4,13)
—$C_6H_4OCH_3$...	3,82	5,65	6,80-7,45 OCH_3 : 3,38	337 250 215	(3,76) (4,17) (4,56)	332 278 e 251 213	(3,86) (3,93) (4,10) (4,55)
—$C_6H_4CH_3$...	3,37	5,67	6,80-7,45 CH_3 : 2,30	340 237,5 e 217 e	peu soluble	340 e 304 233,5 e 216	(2,51) (3,25) (4,25) (4,50)
—C_6H_4F.....	3,23	5,67	6,70-7,40	348 e 335 236	(4,34) (4,39) (4,20)	350 e 308 218	(3,10) (3,55) (4,54)
—C_6H_4Cl....	3,30	5,66	6,70-7,40	355 238 e 218 e	(4,53) (4,25) (4,34)	355 240 215 e	(4,46) (4,25) (4,41)
—C_6H_4CN...	3,42	5,78	6,80-7,60	392,5 375 246,5 227	(4,78) (4,65) (4,20) (4,22)	400 248,5 227	(4,69) (4,19) (4,22)
—$C_6H_4NO_2$...	3,16	5,76	6,80-7,60	458 432,5 peu soluble 415 e 287,5; 260		473 273	(4,82) (4,40)
—$C_{10}H_7$ (α)...	3,41	6,13	6,70-8,25	388 e; 380 283,5 e; 271,5 215 peu soluble		384 289 e 271 225	(4,70) (4,45) (4,50) (5,25)
—$C_{10}H_7$ (β)...	3,38	5,83	6,75-7,80	389 e; 375 349; 297 282; 244 e 224 peu soluble		388 e (3,86); 377 (3,92) 351 (3,91); 293 (3,72) 282 (3,66); 243 (3,92) 222 (4,16)	

e : épaulement.

en para du radical benzylidène (NO_2, CN) sont peu réactives vis-à-vis d'agents électrophiles tels que l'iodure de méthyle, le chlorure d'acétyle ou un dérivé carbonylé (hydroxy-2 méthoxy-3 nitro-5 salicylaldéhyde). Dans le cas de l'alkylation par l'iodure de méthyle, il faut opérer dans des conditions sévères (sous pression, en tube scellé) pour obtenir le conposé d'addition correspondant ([5]).

3. *Propriétés spectroscopiques* :

— Les déplacements chimiques observés en RMN sont en accord avec la structure (tableau II);

— L'absorption ultraviolette-visible de ces anhydrobases est intéressante (tableau II). On constate un important déplacement bathochrome de la bande d'absorption la moins énergétique, lorsque le groupement X placé en para de la partie benzylidène est fortement accepteur d'électrons; ceci correspond bien à une extension de la conjugaison entre le cycle benzothiazolinique et le cycle aromatique, d'où une plus grande stabilité du système « énamine ». On a pu d'ailleurs établir une corrélation $\log \nu/\nu_0 = -6{,}25.10^{-2}\,\sigma_p^-$ (dans l'éthanol), relativement satisfaisante en utilisant les paramètres σ_p^- définis dans le cas où des groupements fortement accepteurs entrent en résonance avec le site réactionnel ([7]). ν et ν_0 sont les nombres d'onde respectivement pour le substituant X et l'hydrogène.

Pour le groupement NO_2, l'effet bathochrome est très grand, il y a écart à la linéarité, ceci est en accord avec le manque de réactivité chimique observée pour cette anhydrobase.

(*) Séance du 24 mai 1972.

(1) G. H. Alt, *J. org. Chem.*, 33, (7), 1968, p. 2858.
(2) R. Guglielmetti, *Thèse Sciences*, Université de Provence-Marseille, 1967.
(3) A. Samat, *Thèse de Spécialité*, Université de Provence-Marseille, 1972.
(4) E. B. Knott, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 919.
(5) J. Carrière, *D. E. S.*, Université de Provence-Marseille, 1971.
(6) A. I. Kiprianov et A. A. Shulezhko, *Zh. obshch. Khim.*, 2 (10), 1966, p. 1852.
(7) H. C. Brown et Y. Okamoto, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 1979; 79, 1957, p. 1913.

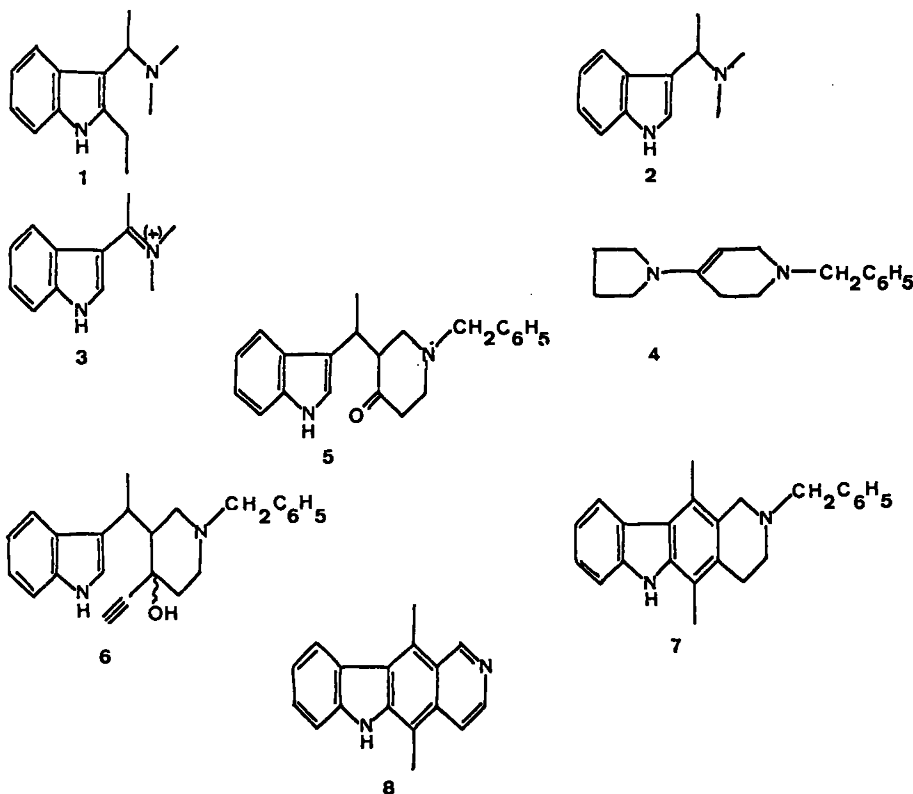
J. C. et A. S. :
Laboratoire
de Chimie organique A,
Université de Provence,
traverse de la Barasse,
13013 *Marseille,*
Bouches-du-Rhône;

R. G. :
Laboratoire
de Synthèse organique,
Université de Bretagne occidentale,
6, *avenue Victor-Le-Gorgeu,*
29200 *Brest, Finistère.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle synthèse de l'ellipticine et ses analogues structuraux.* Note (*) de MM. **François Le Goffic** [1], **Alain Gouyette** et **Alain Ahond**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

En milieu acide formique, la benzyl-1 scatyl-3 propargyl-4 ol-4 pipéridine est cyclisée en système carbazolique que l'on aromatise en ellipticine.

Les difficultés rencontrées dans la préparation d'une α-méthylgramine (**1**) permettant d'accéder, par la technique décrite précédemment [2], à l'ellipticine (**8**) nous a conduits à rechercher une autre voie d'accès à ce type de composés.



L'α-méthylgramine (**2**) est préparée d'après les données de la littérature [3] ou par réduction de l'ion immonium (**3**) [4]. Elle est alors transformée par action de l'énamine (**4**) dans le dioxanne bouillant en benzyl-1 scatyl-3 pipéridone-4 (**5**), F 100-102° (83 %). L'acétylène sodé dans

l'ammoniac liquide transforme cette cétone en deux alcools épimères (**6**), F 160° (17 %), F 125° (51 %) qui sont alors soumis à l'action de l'acide formique anhydre pour donner le tétrahydrocarbazole (**7**), F 160° (93 %). La débenzylation de ce produit dans l'ammoniac liquide suivie d'une aromatisation ou le traitement direct de (**7**) par le palladium sur charbon dans la décaline au reflux conduit à l'ellipticine (**8**), F 313-315° (81 %), identique en tous points à un échantillon d'ellipticine naturelle ([5]).

Tous les produits nouveaux mentionnés ci-dessus ont des analyses quantitatives convenables et des valeurs spectrales (ultraviolet, infrarouge, RMN, masse) en accord avec les structures proposées.

(*) Séance du 8 mai 1972.

([1]) Nouvelle adresse : École Normale Supérieure, Laboratoire de Chimie, 24, rue Lhomond, 75-Paris, 5e.

([2]) F. Le Goffic, A. Ahond et A. Gouyette, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1948.

([3]) J. D. Albright et H. R. Snyder, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 2232.

([4]) *Reagents for organic synthesis*, Fieser and Fieser, p. 284.

([5]) Le Docteur Potier a bien voulu envoyer aux auteurs un échantillon d'ellipticine naturelle.

Institut Pasteur,
Service de Chimie thérapeutique,
28, *rue du Docteur-Roux,*
75015 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation et analyse conformationnelle de quelques dérivés fluorés de la tétraméthyl*-3.3.5.5 *cyclohexanone*. Note (*) de MM. JEAN-PIERRE ZAHRA et BERNARD WAEGELL, présentée par M. Henri Normant.

L'α-fluorotétraméthylcyclohexanone ([1]) a été préparée à partir du dérivé bromé correspondant, par action du sel double KF, 2 HF dans l'hexaméthylphosphotriamide. Cette cétone bromée en milieu basique ou en milieu acide, donne les fluorobromo cétones correspondantes. L'étude des couplages ^4J en résonance magnétique du proton permet l'analyse conformationnelle de ces différents composés.

Dans le cadre de nos travaux sur l'étude sur l'Effet Reflexe ([2]) et de l'étude des dérivés α-halogénés de cétones encombrées, nous avons essayé de préparer les dérivés fluorés de la tétraméthyl-3.3.5.5 cyclohexanone. Ayant rencontré des difficultés dans l'application de la méthode utilisant

TABLEAU A

Caractéristiques des spectres de RMN de l'α-fluoro tétraméthyl-3.3.5.5 *cyclohexanone*

Solvant	I 10 % DMSO	II 1 % CCl_4
Signal dû au proton H_a.	Doublet de doublet à 5.10⁻⁶ J_{H_aF} = 49 Hz $J_{H_aH_b}$ = 1	Doublet de doublet à 4,26.10⁻⁶ J_{H_aF} = 50 Hz $J_{H_aH_c}$ = 1
Signal dû au proton H_b.	Doublet à 2,56.10⁻⁶ $J_{H_bH_c}$ = 12,6 Hz $J_{H_bH_a}$ = 1	Multiplet à 2,36.10⁻⁶ $J_{H_bH_c}$ = 12,4 Hz J_{H_bF} = 5,8 $J_{H_bH_d}$ = 1,6
Signal dû au proton H_c.	Multiplet à 2,03.10⁻⁶ $J_{H_cH_b}$ = 12,6 Hz J_{H_cF} = 5,6 $J_{H_cH_e}$ = 2,3	Doublet élargi à 2,06.10⁻⁶ $J_{H_cH_b}$ = 12,4 Hz $J_{H_cH_a}$ = 1
Signal dû au proton H_d.	Doublet à 1,90.10⁻⁶ $J_{H_dH_e}$ = 12,8 Hz	Multiplet à 1,68.10⁻⁶ $J_{H_dH_e}$ = 14,4 Hz J_{H_dF} = 3,9 $J_{H_dH_b}$ = 1,6
Signal dû au proton H_e.	Multiplet à 1,52.10⁻⁶ $J_{H_eH_d}$ = 12,8 Hz J_{H_eF} = 5,7 $J_{H_eH_c}$ = 2,3	Doublet à 1,45.10⁻⁶ $J_{H_eH_d}$ = 14,4 Hz

les époxy-nitriles [3] nous avons utilisé l'action du fluorure de tétraméthylammonium [4] sur la cétone bromée correspondante. Les rendements de cette réaction sont très faibles. Finalement, l'action de KF, 2 HF dans l'hexaméthylphosphotriamide [4] sur la bromo-2 tétraméthyl-3.3.5.5 cyclohexanone donne le dérivé fluoré correspondant. Rdt 75 %; $m/e = 172$; $\nu_{C=O}$ CCl_4 = 1745 cm^{-1}. Cette cétone subit l'équilibre conformationnel rapide d'interconversion chaise-chaise.

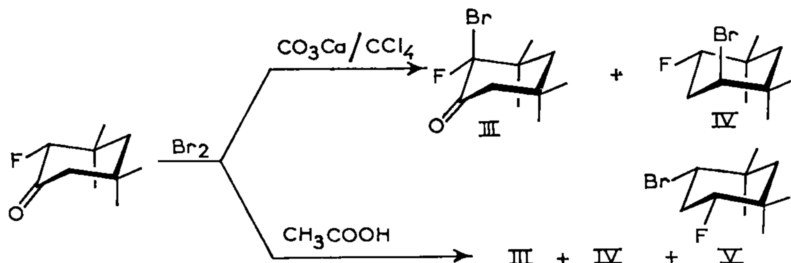


L'étude par résonance magnétique nucléaire dans les solvants de polarité différente (CCl_4, Φ-CN, DMSO) et à des concentrations soluté/solvant croissantes a été effectuée. En solution concentrée (50 % dans CCl_4) ou dans un solvant polaire (10 % dans DMSO) le conformère (I) est la forme privilégiée tandis qu'en solution diluée et en solvant peu polaire (1 % dans CCl_4) l'équilibre est pratiquement totalement déplacé vers le conformère (II).

L'interprétation des spectres RMN a été effectuée en utilisant l'hypothèse selon laquelle $^4J_{F-H}$ *trans* est nul [5]. Les spectres de RMN du fluor (et les expériences de découplages hétéronucléaire) permettront de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse.

Le tableau A donne l'ensemble des résultats obtenus par résonance du proton.

L'action du brome sur l'α-fluoro tétraméthylcyclohexanone dans CCl_4, en milieu basique, donne le mélange des isomères III et IV. Par contre, la bromation en milieu acide conduit au mélange des isomères III, IV, V.



Les données de RMN de ces isomères sont résumées dans le tableau B.

L'ensemble des résultats obtenus dans la série de la tétraméthyl-3.3.5.5 cyclohexanone permet une analyse conformationnelle qui est actuellement

TABLEAU B

Caractéristiques des spectres de RMN de quelques dérivés α-fluoro, α-bromo tétraméthyl-3.3.5.5 cyclohexanone

	III	IV	V
Solvant	CCl_4	CCl_4	CCl_4
Signal dû au proton H_a...	–	Doublet à $5,12.10^{-6}$ $J_{H_aF} = 49,5$ Hz	Doublet de doublet à $4,67.10^{-6}$ $J_{H_aF} = 48,5$ Hz $J_{H_aH_b} = 1,1$
Signal dû au proton H_b...	Doublet à $3,1.10^{-6}$ $J_{H_bH_c} = 13,6$ Hz	–	Doublet à $4,43.10^{-6}$ $J_{H_bH_a} = 1,1$ Hz
Signal dû au proton H_c...	Multiplet à $2,27.10^{-6}$ $J_{H_cH_b} = 13,6$ Hz $J_{H_cF} = 3,8$ $J_{H_cH_e} = 1,8$	Doublet de doublet $J_{H_cF} = 4,4$ Hz $J_{H_cH_e} = 1,2$	–
Signal dû au proton H_d...	Doublet à $1,95.10^{-6}$ $J_{H_dH_e} = 14$ Hz	Doublet à $1,95.10^{-6}$ $J_{H_dH_e} = 14,1$ Hz	Doublet à $1,97.10^{-6}$ $J_{H_dH_e} = 12,4$ Hz
Signal dû au proton H_e...	Multiplet à $1,53.10^{-6}$ $J_{H_eH_d} = 14$ Hz $J_{H_eF} = 3,8$ $J_{H_eH_c} = 1,8$	Multiplet à $1,6.10^{-6}$ $J_{H_eH_d} = 14,1$ Hz $J_{H_eF} = 3,9$ $J_{H_eH_c} = 1,2$	Multiplet à $1,82.10^{-6}$ $J_{H_eH_d} = 12,4$ Hz $J_{H_eF} = 3,2$

complétée par une analyse des spectres de RMN du fluor. D'autre part, une étude similaire est entreprise en série bicyclooctanique et tétraméthyl-tétrahydropyrannique.

(*) Séance du 24 mai 1972.

(1) M. M. CHRYSAN, *Diss. Abstr. Int.*, B, 32, (1), 1971, p. 159.

(2) *a*. B. WAEGELL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 855-862; *b*. B. WAEGELL et C. W. JEFFORD *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 844-854; *c*. J. P. ZAHRA, C. W. JEFFORD et B. WAEGELL, *Tetrahedron*, 25, 1969, p. 5087-5098.

(3) J. CANTACUZÈNE et R. JANTZEN, *Tetrahedron*, 26, 1970, p. 2429-2445.

(4) J. F. NORMANT et J. BERNARDIN, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 2352.

(5) J. CANTACUZÈNE et M. ATLANI, *Tetrahedron*, 26, 1970, p. 2447-2468.

Laboratoire de Stéréochimie
associé au C. N. R. S.,
Université de Provence,
Centre Saint-Charles,
place Victor-Hugo,
13-*Marseille, Bouches-du-Rhône.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction de l'iodure de méthylcalcium sur la diisopropylcétone.* Note (*) de MM. Maurice Chastrette et Robert Gauthier, présentée par M. Henri Normant.

L'iodure de méthylcalcium réagit sur la diisopropylcétone pour donner une forte proportion d'alcool de réduction. Les deux phases constituant l'organocalcique ont des comportements différents : la solution donne uniquement de l'addition, le précipité uniquement de la réduction. On peut augmenter le taux d'addition en introduisant la cétone dans le milieu pendant la synthèse de l'organométallique.

Les dérivés organocalciques réagissent sur les composés carbonylés pour donner avec de faibles rendements les alcools d'addition attendus [(1), (2)]. Pour améliorer cette réaction nous avons d'abord cherché à augmenter le rendement de la synthèse de l'organocalcique (3). Nous présentons ici les résultats obtenus en modifiant les conditions opératoires lors de l'action de l'iodure de méthylcalcium sur la diisopropylcétone dans le tétrahydrofuranne, à — 30°C. On obtient les deux alcools *i*-Pr CHOH *i*-Pr (alcool de réduction) et $(i\text{-Pr})_2$ CH_3COH (alcool d'addition). Les mélanges obtenus après traitement ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse et les rendements calculés par rapport à la cétone.

Nous avons utilisé trois modes opératoires différents.

Dans l'essai 1 (type Grignard), l'organocalcique est préparé dans le THF à — 30°C en utilisant du calcium activé par le mercure, selon la technique décrite précédemment (3). Après la fin de la synthèse, la quantité stœchiométrique de cétone est ajoutée goutte à goutte à l'organocalcique hétérogène.

Dans l'essai 2, l'organocalcique est préparé comme dans l'essai 1; on garde une fraction témoin qu'on fait réagir (essai 2 *a*) comme dans l'essai 1; puis les phases liquide et solide de l'autre fraction sont isolées et mises en réaction séparément (essais 2 *b* et 2 *c*).

Dans l'essai 3 (type Barbier), l'organocalcique est préparé *in situ* : le mélange équimolaire cétone-iodure de méthyle, en solution dans le THF, est versé lentement, à — 30°C, sur le calcium activé.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau.

Tableau

Mode opératoire	Essai	Rendement global (%)	Taux d'addition (%)	Taux de réduction (%)
Grignard	1	75	29	71
Séparation des phases	2 *a* : témoin	25	19	81
	2 *b* : phase liquide	–	100	0
	2 *c* : » solide	–	0	100
Barbier	3	94	58	42

Discussion. — Le résultat le plus marquant est la grande différence de réactivité entre la phase liquide et la phase solide de l'organocalcique. Alors que l'organocalcique dissous donne seulement de l'addition, le précipité donne seulement de la réduction. Ces résultats inattendus recoupent ceux de Gilman et Schulze qui ont observé que, dans le cas de C_2H_5CaI, le test à la cétone de Michler est négatif avec le précipité, mais positif avec la solution limpide surnageante ([4]). La quantité d'organocalcique dissous dans le THF (environ 40 mmoles/l d'après les résultats de l'essai 2 *b*) correspond à celle annoncée par Masthoff et Vieroth ([5]). Le rendement faible obtenu dans l'essai 2 *a* vient de ce que la synthèse a été perturbée par la séparation du milieu en deux fractions au bout de 4 h (contre 12 h dans les autres cas).

Les taux de réduction élevés obtenus dans les essais 1 et 2 *a* proviennent, à notre avis, de la présence du précipité qui se forme en quantités importantes dès le début de la réaction. Au contraire, dans l'essai 3 (type Barbier), l'organocalcique peut réagir au fur et à mesure de sa formation sur la cétone présente dans le milieu. C'est donc surtout l'organocalcique en solution qui réagit et conduit à l'alcool d'addition. Cependant une partie de l'organocalcique s'accumule puis précipite, d'où apparition de la réaction de réduction. Cette technique présente donc l'intérêt d'augmenter considérablement le taux d'addition et le rendement global. Nous cherchons actuellement à étendre nos résultats à d'autres systèmes organocalcique-composé carbonylé.

La réduction ne se fait certainement pas par le mécanisme à six centres proposé par Whitmore, puisque l'organocalcique utilisé n'a pas d'hydrogène en β du métal. L'hydrogène nécessaire à la réduction est sans doute fourni par le solvant selon un mécanisme radicalaire analogue à celui proposé dans le cas des organomagnésiens [([6]), ([7])].

(*) Séance du 24 mai 1972.

([1]) C. Glacet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 5, 1938, p. 895.
([2]) D. Bryce-Smith et A. C. Skinner, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 577.
([3]) M. Chastrette et R. Gauthier, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1101 et Mémoire à paraître.
([4]) H. Gilman et F. Schulze, *J. Amer. Chem. Soc.*, 48, 1926, p. 2463.
([5]) R. Masthoff et C. Vieroth, *J. Prakt. Chem.*, 38, 1968, p. 182.
([6]) T. E. Stevens, *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 1641.
([7]) C. Blomberg et H. S. Mosher, *J. Organometal. Chem.*, 13, 1968, p. 519.

Laboratoire
de Chimie organique physique,
Département de Chimie organique,
Université
Claude Bernard, Lyon I,
43, *boulevard du Onze-Novembre*-1918,
69100 *Villeurbanne,*
Rhône.

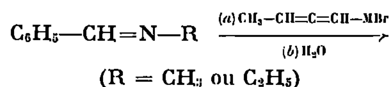
CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréochimie de la réaction des bases de Schiff avec les organométalliques alléniques.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Moreau** et **Marcel Gaudemar**, présentée par M. Henri Normant.

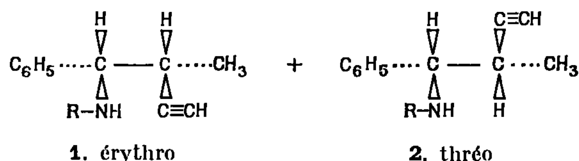
La condensation des bases de Schiff du type C_6H_5—CH=N—R (R = CH_3 ou C_2H_5) avec les organométalliques issus du bromo-3 butyne-1 est très stéréosélective. L'isomère thréo est obtenu de façon prépondérante.

L'action des aldimines avec les organométalliques issus des bromures propargyliques a été peu étudiée; seules, à notre connaissance, quelques condensations ont été effectuées (1). Nous avons récemment signalé que le dérivé aluminique, zincique ou magnésien, préparé à partir du bromure de propargyle, opposé à diverses aldimines substituées, conduit à des mélanges d'amines β-acétyléniques et α-alléniques (2). Ces réactions furent étendues aux organométalliques dérivés des bromures du type R—CH (Br)C≡CH et R—C≡C—CH_2Br (3); il faut indiquer que L. Miginiac et C. Nivert obtiennent des résultats comparables aux nôtres lors de condensations analogues (4).

L'objet de cette Note est d'aborder la stéréochimie de ces réactions et de donner nos premiers résultats.

La condensation des bases de Schiff avec les organométalliques correspondant au bromo-3 butyne-1, uniquement allénique à la précision près des méthodes d'investigations [(5), (6)], conduit après hydrolyse à un mélange des deux amines β-acétyléniques diastéréoisomères **1** et **2** normalement attendues; l'isomère allénique théoriquement possible n'est décelé ni par spectrographie infrarouge, ni par spectrographie de RMN.

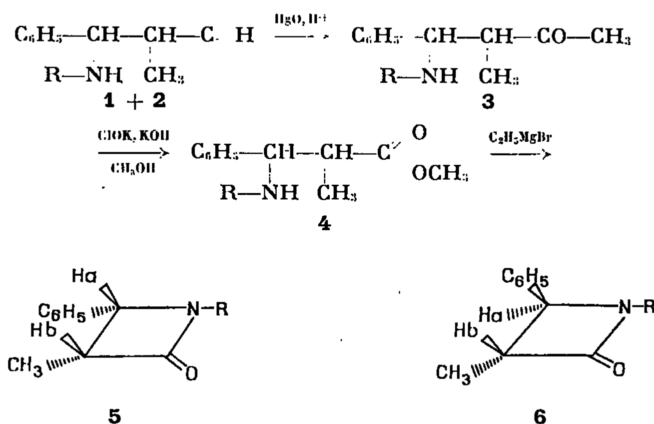




1. érythro **2.** thréo

L'attribution des configurations thréo et érythro a été déterminée par voie chimique. Nous avons effectué à partir d'un mélange des deux isomères **1** et **2** la suite des réactions schématisée ci-dessous, chaque étape donnant

les mélanges attendus avec de bons rendements :



L'hydratation de la triple liaison conduisant aux β-aminocétones **3** est réalisée par la solution de Denigès suivant un procédé décrit [7]. Nous avons ensuite transposé aux composés **3** la méthode de Arnold permettant de passer directement d'une méthylcétone à l'ester méthylique correspondant [8]. Enfin, l'action du bromure d'éthyl-magnésium sur les β-aminoesters **4** permet d'obtenir les β-lactames **5** et **6** [[9], [10]]. De plus, il a été montré que cette dernière réaction est stéréospécifique [11]; c'est ainsi que le β-aminoester érythro conduit à la β-lactame *cis* et le β-aminoester thréo à la β-lactame *trans*. En conséquence, l'amine β-acétylénique **1** donne finalement le composé **5** et son isomère **2** fournit le composé **6**. Les deux β-lactames étant facilement identifiées par l'examen de la constante de couplage J H_a H_b du proton H_a [12], nous avons ainsi une méthode permettant de déterminer les configurations des deux diastéréoisomères **1** et **2**.

Nos résultats sont reportés dans le tableau I.

TABLEAU I

R	M = Mg Solvant : éther		M = Zn Solvant : THF		M = Zn Solvant : THF + HMPT	
	Rdt (%)	Thréo (%)	Rdt (%)	Thréo (%)	Rdt (%)	Thréo (%)
CH_3	65	80	71	85	52	87
C_2H_5	72	88	60	93	74	93

Les amines diastéréoisomères ont été dosées par RMN (tableau II).

Pour interpréter la formation prépondérante de l'isomère thréo lors de ces condensations, on peut envisager les deux états de transition A et B,

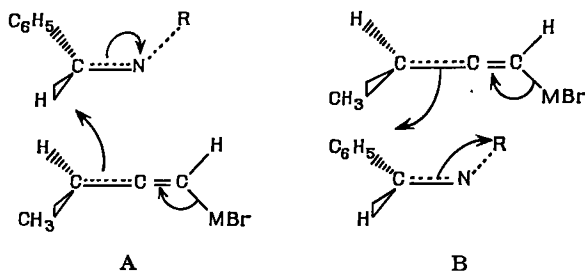
TABLEAU II

C_6H_5—CH_a(—NH—CH_3)—CH_b(CH_3)—C≡CH_c
7

C_6H_5—CH_a(—NH—CH_2—CH_3)—CH_b(CH_3)—C≡CH_c
8

	H_a		H_c		CH_3—C<		CH_3—N<	
	e.	t.	e.	t.	e.	t.	e.	t.
7 :	$3,48.10^{-6}$	$3,25.10^{-6}$	$1,94.10^{-6}$	$2,02.10^{-6}$	$1,0.10^{-6}$	$0,93.10^{-6}$	$2,24.10^{-6}$	$2,17.10^{-6}$
$J_{H_aH_b}$:	5,0 Hz	8,5 Hz	–	–				
8 :	$3,63.10^{-6}$	$3,40.10^{-6}$	$1,94.10^{-6}$	$2,03.10^{-6}$				
$J_{H_aH_b}$:	5,0 Hz	8,6 Hz	–	–				

analogues à ceux proposés par Chodkiewicz au cours de l'étude de la stéréochimie de l'addition des dérivés carbonylés avec les métalliques alléniques [13].



La stéréosélectivité semble indépendante de la température sur l'exemple considéré (R = CH_3, M = Mg) et dans les limites étudiées (tableau III).

TABLEAU III

Température réactionnelle (°C)	Rdt (%)	Thréo (%)
+25	68	82
—30	76	84
—50	74	85

Pour terminer, signalons que cette préparation des β-aminoesters thréo, ainsi que des β-lactames *trans*, est complémentaire de la méthode de Reformatsky qui conduit préférentiellement aux isomères respectivement érythro et *cis* [(14), (15)].

Nous étendons actuellement cette étude à de nombreux exemples, en faisant varier la nature de l'imine et celle de l'organométallique.

(*) Séance du 24 mai 1972.

(1) J. Huet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 952.

(2) J.-L. Moreau et M. Gaudemar, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 3071.

(3) J.-L. Moreau et M. Gaudemar, Communication orale aux Journées de Chimie organique, Orsay, septembre 1971.

(4) C. Nivert et L. Miginiac, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1996.

(5) C. Prévost, M. Gaudemar, L. Miginiac, F. Bardone-Gaudemar et M. Andrac, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 679.

(6) J. Benaïm, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 937.

(7) G. Bernard et J. Colonge, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1945, p. 356.

(8) R. T. Arnold, R. Buckles et J. Stoltenberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 208.

(9) R. Breckpot, *Bull. Soc. chim. Belg.*, 32, 1923, p. 412.

(10) R. W. Holley et A. H. D. Holley, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 2124.

(11) J.-L. Luche et H. B. Kagan, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3500.

(12) H. B. Kagan, J.-J. Basselier et J.-L. Luche, *Tetrahedron Letters*, 1964, p. 941.

(13) M. Karila, M.-L. Capmau et W. Chodkiewicz, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 342.

(14) F. Dardoize, J.-L. Moreau et M. Gaudemar, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 233.

(15) J.-L. Luche et H. B. Kagan, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2260.

Université de Paris VI,
Laboratoire
de Synthèse organométallique,
Bât. F,
9, *quai Saint-Bernard,*
75005 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude des carbanions de benzyloxyacétonitriles substitués; formation de composés carbonylés.* Note (*) de MM. Sylvestre Julia, Bernard Cazes et Chanh Huynh, présentée par M. Henri Normant.

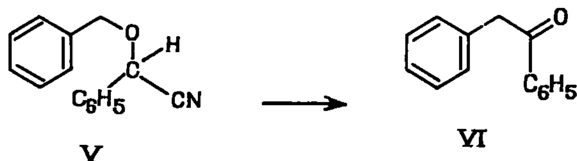
Les éther-nitriles (**1** *a*, *b*, *c* et *d*) traités par diverses bases, conduisent aux cétones ou aldéhydes **2** et **3** par les intermédiaires III et IV (X = CN).

Des travaux portant sur la réactivité de carbanions portant un noyau aromatique placé à une distance appropriée ([1]) nous ont amenés à nous intéresser à la chimie des ylures d'ammoniums ([2]) et de sulfoniums β, γ-insaturés ainsi que des carbanions d'éthers β, γ-insaturés pour étudier des schémas réactionnels pouvant conduire à des composés carbonylés ([3]).

Il est connu en particulier, que les éthers benzyliques I (X = H ou chaîne saturée ou chaîne insaturée) traités par une base donnent deux carbanions; celui II peut se transposer dans deux directions concurrentes et conduire par l'intermédiaire des alcoolates III et IV aux deux alcools correspondants ([4]).

Dans le cadre du programme mentionné ci-dessus ([3]) sur les propriétés de carbanions d'éthers benzyliques II (ou allyliques) avec divers groupes fonctionnels appropriés X, il était intéressant d'étudier les carbanions II portant un groupe X facilement éliminable pendant la réaction pour donner des aldéhydes ou des cétones.

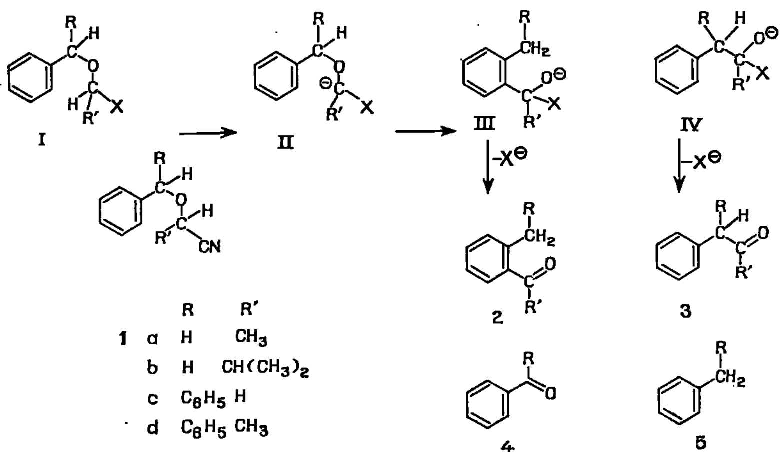
La fonction nitrile est l'un des groupes X possibles. A notre connaissance, la seule indication de la littérature sur ce type de réaction se trouve dans le travail publié en 1960 de Cast, Stevens et Holmes ([5]). Ces auteurs ont étudié l'action du *n*-butylate de sodium dans le *n*-butanol à 120°C sur quelques éthers cyano-benzyliques et ont observé la formation de 30 % de désoxybenzoïne VI (identifiée sous forme de dinitro-2.4 phénylhydrazone) à partir de l'éther V :



Nous avons jugé utile de déterminer sur quelques autres exemples les limites pratiques de cette préparation de composés carbonylés.

Les éthers (**1** *a*, *c* et *d*) ([6]) ont été préparés par action des cyanhydrines R'CH (OH) CN sur les alcools C_6H_5CH (OH) R dans le benzène en présence

d'acide *p*-toluène sulfonique [7]. Il est intéressant de noter ici que pendant cette réaction, les carbocations benzyliques se trouvent en présence des deux parties nucléophiles (oxygène et azote) du groupe cyanhydrine; l'éthérification se fait ici de préférence à la réaction de Ritter [8] et cela



est conforme à l'exemple déjà connu de l'addition acido-catalysé du glycolonotrile à l'isobutylène [9]. L'éther **1** *b* a été obtenu par action du chlorure de benzyle sur l'isobutyraldéhyde et le cyanure de sodium dans le méthanol [10].

Après avoir essayé diverses combinaisons bases-solvants : hydrure de sodium-diglyme, di-isopropylamidure de lithium-tétrahydrofuranne et *t*-butylate de potassium-tétrahydrofuranne (THF) ou -diméthylformamide

Tableau

Éther-nitrile	Conditions	% **2** (*)	% **3** (*)	% **4** (*)	% **5** (*)
1 *a*.............	A	30	10	–	2
1 *b*.............	A	13	26	–	18
1 *c*.............	B	–	43	3	4
1 *d*.............	A	–	50	18	18
1 *d*.............	C	22	53	2	20

A, Trois équivalents de *t*-butylate de potassium dans le DMF à 20°C pendant 14 à 26 h.
B. Deux équivalents de *t*-butylate de potassium dans le DMF à 0°C pendant 1 h.
C, Deux équivalents de di-isopropyl amidure de lithium dans le THF à 0°C pendant 4 h.
(*) Les rendements ont été déterminés par CPV avec étalon interne.

(DMF), les meilleurs résultats obtenus sont groupés dans le tableau. On peut déjà noter qu'avec le *t*-butylate de potassium dans le DMF les éther-nitriles (**1** *a* et *b*) conduisent à un mélange des deux cétones **2** et **3**

alors que (**1** *c* et *d*) ne donnent que les produits **3** de la transposition II → IV. Nous avons fait aussi quelques essais pour déceler les effets de la température sur les proportions des isomères **2** et **3**. Après action de deux équivalents de *t*-butylate de potassium dans le THF ou le DMF pendant 4 ou 6 h à 0°C sur l'éther-nitrile **1** *a*, ce dernier est retrouvé à 69 % mais on obtient un rapport de la cétone **2** *b* sur celle **3** *b* plus grand (environ 5,5). L'action de deux équivalents de diisopropylamidure de lithium sur l'éther-nitrile **1** *d* à — 80°C donne un rapport des pourcentages des cétones **2** *d* sur **3** *d* plus grand. Cela est en accord avec les effets de température déjà connus (11) sur la compétition des deux transpositions : l'abaissement de la température favorise la sigmatropie [2.3] conduisant à l'intermédiaire III alors que la transposition conduisant à IV est de nature radicalaire et explique la formation des hydrocarbures **5**.

(*) Séance du 24 mai 1972.

(1) S. Julia et C. Joigny, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1308; B. Cazes, Résultats non publiés.

(2) *Voir* une nouvelle synthèse régiosétective d'aldéhydes aromatiques ou homoallyliques à partir d'ylures de diméthyl phénoxyméthyl ou phénylthiométhyl ou alkylthiométhyl ammoniums benzyliques et allyliques : C. Huynh, S. Julia, R. Lorne et D. Michelot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972 (sous presse).

(3) Contrat D.G.R.S.T. n° 71-73151 du 23 décembre 1971.

(4) *Voir*, par exemple, U. Schöllkopf, K. Fellenberger et M. Rizk, *Ann. Chem.*, 734, 1970, p. 106 pour des éthers benzyl-propargyiiques et benzyl-allyiiques; et des revues générales : U. Schöllkopf, dans Houben-Weyl, *Metallorganische Verbindungen*, XIII/1, chap. 1 et 3, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1970; U. Schöllkopf, *Angew. Chem.*, 82, 1970, p. 795 : T. S. Stevens, dans *Progress in organic chemistry* (Editors : Sir James Cook et W. Carruthers), Londou, Bulterworth, 7, 1968, p. 48.

(5) J. Cast, T. S. Stevens et J. Holmes, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 3521.

(6) Tous les produits mentionnés dans ce travail ont été examinés en chromatographie en phase gazeuse (CPV) et ont donné des spectres infrarouges, de RMN et de masse conformes à leurs structures.

(7) Ces conditions avaient été utilisées pour éthérifier des phénylcarbinols par des alcools aliphatiques simples : E. F. Pratt et J. D. Draper, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 2846; E. F. Pratt et P. W. Erickson, *Ibid.*, 78, 1956, p. 76.

(8) *Voir* L. I. Krimen et D. J. Cota, *Organic Reactions*, 17, 1969, p. 213; J. Wiley and Sons.

(9) W. F. Gresham, *Chem. Abstr.*, 41, 1947, p. 7409; 44, 1950, p. 3010.

(10) *Voir* une préparation du benzyloxyacétonitrile : R. B. La Count et C. E. Griffin, *J. Chem. Soc.*, (C), 1966, p. 2071.

(11) *Voir*, par exemple, J. E. Baldwin, J. De Bernardis et J. E. Patrick, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 353; W. Rautenstrauch, *Chem. Comm.*, 1970, p. 4.

Équipe de Recherche du C. N. R. S.,
Laboratoire
de Synthèse de Produits naturels
de l'E.N.S.C.P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75005 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de pyridines substituées en milieu acide. Influence de la fixation de protons sur les déplacements chimiques et constantes de couplage.* Note (*) de M. **Jean-Paul Dorie**, Mmes **Simone Odiot** et **Maryvonne-L. Martin**, présentée par M. Henri Normant.

La fixation de protons sur des cycles pyridiniques substitués par X = CH_3, halogène, OH, OCH_3, N $(CH_3)_2$, NH_2 est étudiée par RMN. Les comportements de δ et J dépendent de la nature et des sites des substitutions; les incréments δ ou (J) (CF_3COOH)-δ (ou J) (solvant neutre) traduisent notamment la possibilité de structures résonnantes ou l'existence de tautoméries.

La fixation en milieu acide d'un proton sur l'atome d'azote intracyclique d'azines a fait l'objet de différentes études [(1) à (4)]. En résonance magnétique nucléaire les résultats portent sur les déplacements chimiques, et plus rarement, sur des constantes de couplage plus ou moins approchées; dans certains cas, ces paramètres ont été utilisés à la discussion du degré et des sites de fixation protonique (2). Par ailleurs, il a été montré que les α et γ-hydroxypyridines susceptibles de tautomérie existent en milieu neutre sous forme pyridone; en milieu acide elles fixent un proton sur l'atome d'oxygène (3). Ayant analysé l'influence des substituants sur les déplacements chimiques (4) et les constantes de couplage (5) de pyridines substituées nous examinerons ici le comportement d'une série importante de ces composés en milieu acide. Les déplacements chimiques et constantes de couplage observés dans CF_3COOH sont rassemblés dans le tableau; nous y avons joint les écarts $\Delta\delta$ (ou ΔJ) = δ (ou J) dans CF_3COOH-δ (ou J) dans un solvant neutre.

Les écarts $\Delta\delta$ relatifs aux dérivés substitués restent du même ordre de grandeur que ceux de la pyridine pour des substituants X tels que CH_3, Br ou NH_2 et OH en position 3 (cas A; ex. *b*, *q* à *t*, *v*). Par contre, aux groupements NH_2 ou OCH_3 en positions 2 et 4 sont associés des effets différents (cas B; ex. *a*, *c* à *h*, *m*, *o*, *p*); ainsi, l'écart $\Delta\delta_5$ qui est compris entre 0,9 et $1,0.10^{-6}$ dans les pyridine et 3-aminopyridine est abaissé à des valeurs de l'ordre de 0,4 à $0,6.10^{-6}$ en présence d'un groupe aminé en position 2 ou 4.

De même, les constantes de couplage sont différemment perturbées par la fixation protonique selon la nature et le site du substituant. Les couplages en ortho-méta de l'azote intracyclique, J_{23} ou J_{56} sont accrus de quantités qui se situent entre 0,8 et 1,3 Hz pour X = NR_2, OCH_3, halogène, OH en 3 (cas A et B). Par contre, l'incrément relatif aux couplages en méta-para de N, qui est de l'ordre de 0,3-0,4 Hz dans la pyridine et les pyridines méthylées, suit un comportement alterné en présence d'un groupement X = NH_2 en 2 (ΔJ_{34} = + 0,75 Hz; ΔJ_{45} = — 0,35 Hz) ou X = OCH_3 en 2 (cas B).

TABLEAU

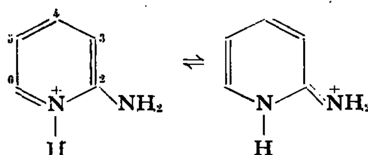
Paramètres RMN δ et J de pyridines substituées en milieu acide.

Δδ (ou | ΔJ |) = δ (ou | J |), CF_3COOH-δ (ou | J |), CCl_4 ou solvant S. **1** : solvant acide $H_2O + HCl$. ([1c]), $J_{2-5} = J_{3-6} = 0,8$, $\Delta J_{2-5} = -0,2$; **2** : $J_{3-4} \simeq 9$, $\Delta J_{3-4} = +0,75$, $J_{4-5} = 6,8$, $\Delta J_{4-5} \simeq -0,35$, $J_{3-6} = 0,8$, $\Delta J_{3-6} \simeq -0,2$; **3** : S = $(CH_3)_2CO$; **4** : $J_{3-4} = 9,05$, $\Delta J_{3-4} = +0,95$, $J_{4-5} = 7,45$, $\Delta J_{4-5} = +0,25$; **5** : $J_{3-4} = 8,7$, $\Delta J_{3-4} = +0,7$, $J_{4-5} = 7,9$, $\Delta J_{4-5} = +0,3$; **6** : $J_{3-4} = 9$, $\Delta J_{3-4} = +0,9$, $J_{4-5} = 7,8$, $\Delta J_{4-5} = +0,3$; **7** : S = $(C_2H_5)_2O$; **8** : la vitesse d'échange du proton fixé sur l'azote est suffisamment lente pour qu'apparaisse $J_{H-\overset{+}{N}-C-H(2)(6)} \simeq 6,5$ Hz. Dans CF_3COOH le phénomène se manifeste en présence d'un groupe donneur en para (NR_2, CH_3, ...); il intervient plus fréquemment dans les acides plus forts H_2SO_4 ou HSO_3Cl; **9, 10** : dans HSO_3Cl on observe $J_{H-\overset{+}{N}-C-C-H(5)(3)}$ ainsi : avec $H_{(5)}$, *Jl* = 1,7; *Jn* = 2,3; *Jo* = 2,15; *Jp* = 2,35; avec $H_{(3)}$, *Jn* = 2,1; *Jo* = 2.

Composés	δ et Δδ (10^{-6}) 2	3	4	5	6	J et ΔJ (Hz) 2-3 ou 5-6	3-4 ou 4-5	2-4 ou 4-6	3-5
Pyridine (**1**)......	8,83	8,18	8,70	8,18	8,83	5,96	7,95	1,5	1,4
	0,28	0,98	1,13	0,98	0,28	+1,1	+0,3	—0,3	+0,0
a. 2 NH_2.........	–	7,10	7,97	7,00	7,82	6,3	2	1,6	1,1
	–	0,80	0,76	0,58	—0,11	+1,3		—0,3	+0,2
b. 3 NH_2.........	≃8,23	–	≃7,90	≃7,90	≃8,13	–	–	–	–
	0,25	–	1,02	0,97	0,23	–	–	–	–
c. 4 NH_2 (**3, 8**)...	8,03	6,97	–	6,97	8,03	6,9	–	–	–
	0,25	0,58	–	0,58	0,25	+1,2	–	–	–
d. 2 NH_2, 3 CH_3..	–	–	7,73	6,97	7,87	6,2	7,1	1,7	–
	–	–	0,62	0,53	0,07	+1,2	—0,0	—0,1	–
e. 2 NH_2, 4 CH_3 (**10, 9**)......	–	6,90	–	6,85	7,67	6,4	–	–	1,5
	–	0,73	–	0,52	—0,13	+1,3	–	–	0
f. 2 NH_2, 5 CH_3..	–	7,07	7,88	–	7,62	–	9,1	2	–
	–	0,80	0,75	–	—0,16	–	+0,8	—0,5	–
g. 2 NH_2, 6 CH_3..	–	6,90	7,87	6,80	–	–	4	–	0,4
	–	0,74	0,66	0,43	–	–		–	—0,4
h. 2 NH_2, 6 NH_2 (**3**)..........	–	6,15	7,65	6,15	–	–	8,35	–	–
	–	0,35	0,54	0,35	–	–	+0,5	–	–
i. 2 NH_2, 3 NH_2 (**3**)..........	–	–	8,17	7,12	7,93	6,15	7,85	1,5	–
	–	–	1,28	0,65	0,51	+1,2	+0,3	—0,1	–
j. 3 NH_2, 4 NH_2 (**3, 8**)........	8,70	–	–	7,23	8,13	7,15	–	–	–
	0,90	–	–	0,66	0,51	+1,9	–	–	–
k. 4 OH (**3**)......	8,47	7,43	–	7,43	8,47	–	–	–	–
	0,68	1,08	–	1,08	0,68	–	–	–	–
l. 2 OH, 3 OH (**10, 3**)......	–	–	7,83	7,22	7,70	6,5	8,2	1,3	–
	–	–	1,02	1,05	0,72	—0,2	+1,1	—0,5	–

Composés	δ et Δδ (10⁻⁶) 2	3	4	5	6	J et ΔJ (Hz) 2-3 ou 5-6	3-4 ou 4-5	2-4 ou 4-6	3-5
m. 2 NH_2, 3 OH (3)	–	–	7,45	6,87	7,42	7	7,6	1,1	–
	–	–	0,50	0,45	—0,01	+2,0	—0,0	—0,4	–
n. 2 OH, 6 Cl (3, 10)	–	7,23	8,18	7,27	–	–	5	–	0,8
	–	0.57	0,50	0,38	–	–		–	+0,1
o. 2 OCH_3, 6 Cl (10)	–	7,43	8,49	7,53	–	–	6	–	0,7
	–	0,90	1,08	0,75	–	–		–	—0,1
p. 2 OCH_3, 6 OCH_3 (10)	–	6,93	8,43	6,93	–	–	8,65	–	–
	–	0,77	1,10	0,77	–	–	+0,8	–	–
q. 2 CH_3, 6 CH_3	–	7,71	8,37	7,71	–	–	7,9	–	–
	–	0,88	1,03	0,88	–	–	+0,2	–	–
r. 2 CH_3, 3 CH_3	–	–	8,40	7,83	8,53	6	8	1	–
	–	–	1,15	0,93	0,33	+1,1	+0,4	—0,4	–
s. 4 CH_3 (8)	8,62	7,92	–	7,92	8,62	6	–	–	–
	0,30	1,03	–	1,03	0,30	+0,8	–	–	–
t. 3 Br, 5 Br (7, 9)	≃8,97	–	≃8,97	–	≃8,97	–	–	1,6	–
	0,37	–	0,93	–	0,37	–	–	—0,4	–
u. 3 Cl, 5 Cl	8,87	–	8,65	–	8,87	–	–	1,9	–
	0,27	–	0,50	–	0,27	–	–	—0,3	–
v. 3 CH_3, 4 CH_3	8,50	–	–	7,87	8,50	6,2	–	–	–
	0,30	–	–	1,00	0,32	+1,1	–	–	–
w. 2 Cl, 3 NH_2 (3)	–	–	7,88	7,68	7,97	5,4	8,2	1,9	–
	–	–	0,73	0,65	0,34	+0,8	+0,3	+0,0	–

Ces résultats s'interprètent convenablement par la monofixation d'un proton sur l'azote intracyclique dans les dérivés substitués par X = CH_3, halogène, OCH_3 et dans les dérivés monoaminés du cas A. Dans le cas des groupements NH_2 ou OCH_3 en 2 ou 4 la possibilité de structures résonnantes explique le comportement spécial des δ et J et notamment l'alternance de ΔJ_{34} et ΔJ_{45} (cas B).



— Dans les dérivés diaminés en 2,3 et 3,4 (cas C; ex. *i*, *j*) le fort accroissement de δ_6, δ_2 et δ_4 est probablement associé à l'intervention d'une seconde fixation de proton sur le groupement NH_2 en 3; en effet, en milieu

CF_3COOH les déplacements chimiques des anilines sont augmentés dans l'ordre méta < para < ortho; ainsi dans la N, N-diméthylaniline $\Delta\delta_o = 1,1.10^{-6}$, $\Delta\delta_m = 0,5.10^{-6}$, $\Delta\delta_p = 0,9.10^{-6}$, dans la N, N-diméthylparabromoaniline $\Delta\delta_o = 1,1.10^{-6}$, $\Delta\delta_m = 0,66.10^{-6}$, $\Delta J_{om} = -0,23$ Hz.

— Par ailleurs, un groupement OH en 2 ou 4 (cas D; ex. *k*, *l*) est associé à un comportement différent des précédents; J_{56} par exemple est abaissé en milieu acide. Ce phénomène caractérise la nature pyridone des molécules en milieu neutre.

(*) Séance du 29 mai 1972.

([1]) (*a*) R. J. Chuck et E. W. Randall, *J. Chem. Soc.*, B, 1967, p. 261; (*b*) B. D. Batts et E. Spinner, *Austr. J. Chem.*, 22, 1969, p. 2595 et 2611; (*c*) J. B. Merry et J. H. Goldstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 5560; (*d*) J. T. Gerig et J. D. Reinheimer, *Org. Magn. Res.*, 1, 1969, p. 239; (*e*) W. B. Smith et J. L. Roark, *J. Phys. Chem.*, 73, 1969, p. 1049; (*f*) V. M. S. Gil et A. J. L. Pinto, *Mol. Phys.*, 19, 1970, p. 573; (*g*) W. A. Thomas et G. E. Griffin, *Org. Magn. Res.*, 2, 1970, p. 503.

([2]) (*a*) G. A. Olah et M. Calin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 4736; (*b*) R. Wagner et W. von Philipsborn, *Helv. Chim. Acta*, 53, 1970, p. 299.

([3]) (*a*) M. H. Palmer et B. Semple, *Chem. Ind.*, 1965, p. 1766; (*b*) A. R. Katritzky et R. E. Reavill, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 753 et 1965, p. 3825; (*c*) R. H. Cox et A. A. Bothner-By, *J. Phys. Chem.*, 72, 1968, p. 1642 et 73, 1969, p. 2465.

([4]) M. L. Martin, J. P. Dorie et F. Peradejordi, *J. Chim. Phys.*, 64, 1967, p. 1193.

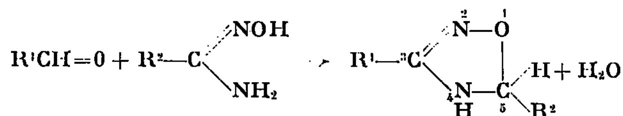
([5]) J. P. Dorie, M. L. Martin, S. Barnier, M. Blain et S. Odiot, *Org. Magn. Res.*, 3, 1971, p. 661.

J. P. D. et M. L. M. :
Laboratoire de Chimie organique physique, Équipe associée au C. N. R. S. n° 315, U. E. R. de Chimie,
B. P. n° 1044, 44-*Nantes, Loire-Atlantique;*

S. O. : *Laboratoire de Physique expérimentale moléculaire, Université de Paris VI,*
9, *quai Saint-Bernard,*
75005 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de nouveaux dérivés de l'H-4.5 oxadiazoline-1.2.4.* Note (*) de MM. **Théophile N'Gando M'Pondo, Christian Malavaud** et **Jean Barrans**, transmise par M. Max Mousseron.

Les dérivés de l'H-4.5 oxadiazoline-1.2.4 sont connus depuis près d'un siècle [(1), (2)]. On les obtient par action d'un aldéhyde sur une amidoxime selon la réaction



Leurs propriétés chimiques n'ont pratiquement pas été étudiées et, bien que quelques grandeurs spectrales concernant ces composés soient connues [(3), (4)], on n'en a pas fait une étude physicochimique et conformationnelle systématique.

Désirant combler ces lacunes et nous intéresser plus particulièrement à la liaison N—H nous avons fait la synthèse d'une vingtaine de ces dérivés en recherchant une certaine diversité des restes R^1 et R^2; c'est ainsi que les H-4.5 oxadiazolines-1.2.4 à restes R^1 et R^2 uniquement aliphatiques que nous publions semblent être les premières que l'on ait isolées.

D'autre part, on connaît très peu d'exemples de dérivés à reste R^2 aromatique [(5), (6), (7)], sans doute à cause de la difficulté de leur purification, liée à une action complexe des aldéhydes aromatiques sur les amidoximes [(8), (9)]. Nous avons pu, en modifiant le mode opératoire classique (2) et en nous inspirant de la méthode décrite dans (7), isoler quelques nouveaux dérivés aromatiques intéressants avec un bon rendement.

Nous indiquons dans le tableau ci-joint les constantes physiques de ces composés et quelques paramètres spectraux d'absorption infrarouge et de RMN caractéristiques du motif >CH—NH.

Préparation. — *Méthode* 1. — On chauffe à reflux pendant plusieurs heures un mélange équimoléculaire d'amidoxime et d'aldéhyde, on suit la disparition de l'amidoxime à la touche au chlorure ferrique (celui-ci formant un complexe rouge-brun avec l'amidoxime), puis on distille sous vide ou on recristallise dans un solvant convenable.

Méthode 2. — On laisse reposer pendant quelques jours à la température ambiante un mélange équimoléculaire d'amidoxime et d'aldéhyde en

solution aqueuse ou hydroéthanolique. On extrait l'oxadiazoline soit par l'éther, soit en évaporant les solvants sous vide. On distille ou on recristallise le résidu dans un solvant approprié.

Tableau

Constantes physiques et caractéristiques spectrales des H-4.5 oxadiazolines-1.2.4

R^1	R^2	F (°C) ou É (°C/Torr)	Méthode de préparation	Solvant de recristallisation	ν_{NH} (cm^{-1}) Infrarouge (*)	δ_{CH} 10^{-6} (**)
Me	Me	É $59/_{0,05}$	2	–	3 320/3 230	5,43
Me	Et	É $65/_{0,05}$	1	–	3 320/3 230	5,30
Me	*i*-Pr	{ É $60/_{0,05}$; F 35 }	1	–	3 320/3 230	5,15
Et	Me	{ É $61/_{0,05}$; F 26 }	2	–	3 320/3 240	5,5
Et	*i*-Pr	É $79/_{0,1}$	1	–	3 320/3 230	–
C_3H_7	*i*-Pr	É $93/_{0,1}$	1	–	3 320/3 220	–
i-Pr	Me	F 65	2	MeOH	3 330/3 250	355
C_4H_9	*i*-Pr	É $92/_{0,1}$	1	–	3 320/3 220	–
α-éthoxy-éthyl	*i*-Pr	É $50/_{0,1}$	1	–	3 320/3 240	–
Naphtyl–acéto	Me	F 119	3	EtOH	3 180	5,53
Ø	Me	F 82	2	MeOH	3 245	5,74
Ø	Et	F 72	2	EtOH	3 195	
Ø	*t*-Bu	F 108	2	MeOH	3 210	5,3
Ø	$(CH_2)_2CH_3$	F 74	1	EtOH	3 265	5,63
Ø	$(CH_2)_5CH_3$	F 78	1	EtOH	3 230	–
Ø	O	F 103	3	EtOH	3 380/3 330	6,6
Ø	*o*-Cl O	F 21	3	C_6H_6	3 200	6,85
Ø	*p*-NO_2O	F 172	3	MeOH	3 195	6,71
Ø	*m*-NO_2O	F 137	3	Nitrométhane	3 330	6,77
Ø	*o*-NO_2O	F 28	3	MeOH	3 210	7,22
p-NO_2Ø	Ø	F 153	3	H_2O	3 192	6,7
Ø—CH_2—	Me	F 84	2	MeOH	3 190	5,5
Naphtyl–acéto	Ø	F 123,5	3	EtOH	3 150	6,3

(*) Les valeurs données ont été mesurées à partir des spectres d'absorption infrarouge des composés à l'état solide dispersé dans KBr ou liquide entre lames de NaCl.

(**) Les composés ont été examinés en solution dans le diméthyl-sulfoxyde D_6 et les glissements chimiques mesurée en 10^{-6} positivement vers les champs faibles par rapport au TMS en référence interne.

Méthode 3. — On abandonne à la température ordinaire et pendant plusieurs jours un mélange d'aldéhyde et d'amidoxime en solution dans l'acide acétique pur. On observe la disparition de l'amidoxime à la touche au chlorure ferrique. On dilue alors à l'eau et on extrait à l'éther. On sèche la solution éthérée sur $CaCl_2$ puis on évapore l'éther. Enfin on distille ou on recristallise le résidu dans un solvant convenable.

Les résultats d'analyse sont en très bon accord avec les structures proposées.

(*) Séance du 29 mai 1972.

(1) F. TIEMANN, *Chem. Ber.*, 17, 1884, p. 126.
(2) H. ZIMMER, *Chem. Ber.*, 22, 1889, p. 3124.
(3) J. BARRANS (*Thèse Ann. Fac. Sci. Toulouse*, 1961) (imprimée en 1963).
(4) R. MATHIS, B. BACCAR, M. KATCKA, M. BON et TH. N' GANDO M'PONDO, *J. Mol. Str.*, 7, 1971, p. 381.
(5) W. R. SHERMAN et A. VAN ESCH, *J. Med. Chem.*, 8, 1965, p. 25.
(6) H. GONCALVES, *Thèse*, Faculté des Sciences de Toulouse, 1968.
(7) L. LOPEZ et J. BARRANS, 263, 1966, p. 1088.
(8) F. TIEMANN, *Chem. Ber.*, 22, 1889, p. 2412.
(9) V. GRIGNARD, *Traité de Chimie organique*, Masson, Paris, 15, 1937, p. 724.

Laboratoire de Chimie M. P. C. IV,
Université Paul Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31400 *Toulouse, Haute-Garonne.*



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de l'épaisseur d'un cristal de krypton solidifié, sur ses paramètres de sublimation.* Note (*) de MM. **Robert Nuvolone** et **Claude Boiziau**, présentée par M. Francis Perrin.

L'énergie d'activation de la sublimation du krypton, et les grandeurs qui en découlent, ont été déterminées à partir de mesures effectuées sur des balances à quartz vibrant, entre 25 et 50 K. L'épaisseur du cristal de krypton influe notablement sur l'énergie d'activation, la variation d'entropie et l'énergie libre du krypton dans cette gamme de température.

Le dispositif expérimental est identique à celui utilisé précédemment [1], et décrit en détail par ailleurs [2]. Le cristal de krypton est obtenu par condensation à $T \leq 20$ K, sur l'électrode supérieure en nickel du quartz

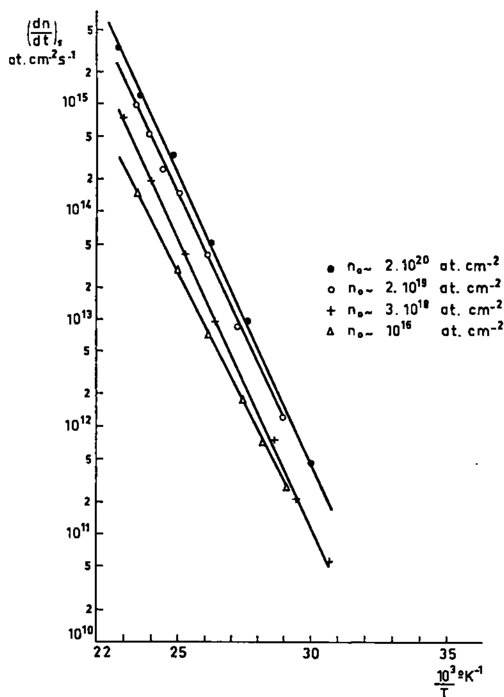


Fig. 1

principal, d'un faisceau atomique issu d'une source à effusion thermique d'incidence 30° par rapport au plan de la normale à l'électrode. La source est portée à 115 K durant cette opération. Le cristal de krypton étant formé, nous interrompons le faisceau atomique, et nous observons l'évo-

lution de la vitesse de sublimation du krypton, pour une série de paliers de température, dans une gamme allant de 25 à 50 K.

VITESSE DE SUBLIMATION $(dn/dt)_{sub}$ (*fig.* 1). — Lorsque l'on porte

$$\log_{10}\left(\frac{dn}{dt}\right)_{sub} = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

avec n_0 (nombre d'atomes de krypton par centimètre carré de surface géométrique qui constituent le solide au moment de la mesure) en paramètre, les courbes obtenues constituent un faisceau de droites dans la gamme $25\ K \leq T \leq 50\ K$.

ÉNERGIE D'ACTIVATION DE SUBLIMATION E_a (*fig.* 2). — L'énergie d'activation de sublimation E_a est calculée à partir de la pente des droites précédentes. Elle est constante dans la gamme de température utilisée pour n_0 constant, mais elle croît en même temps que n_0 jusqu'à

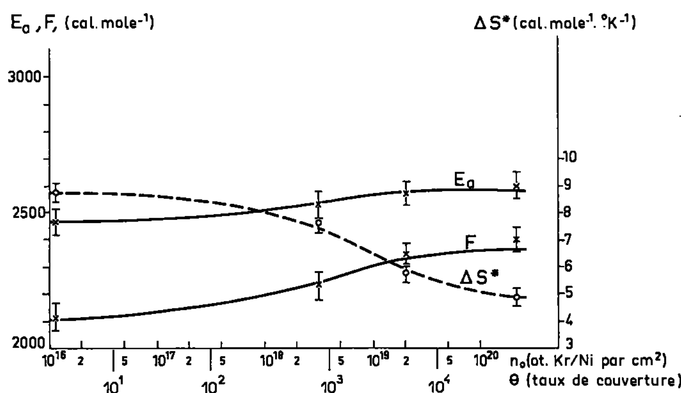


Fig. 2

$n_0 \sim 10^{19}$ atomes.cm^{-2} pour tendre ensuite, pour une épaisseur de krypton plus importante, vers une valeur sensiblement constante : $E_a = 2\,610\ (\pm\ 50)$ cal.mole^{-1}.

Les valeurs portées sur la figure 2 sont corrigées des effets thermiques des sources de chaleur parasites, afin de ne rendre compte que de l'effet direct de l'épaisseur du cristal de krypton.

VARIATION D'ENTROPIE ΔS^* (*fig.* 2). — A partir de

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_{sub} = \bar{n}\,\nu_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$$

nous pouvons calculer ν_0 (fréquence d'oscillation d'un atome de krypton). En effet, $\bar{n}\,\nu_0$ est la valeur donnée par l'ordonnée de chaque courbe de la figure 1 pour $T = \infty$.

En outre, $\bar{n}$ (nombre d'atomes de krypton qui forment une couche monoatomique) est mesuré à partir d'une méthode dynamique ([3]) : nous obtenons $\bar{n} = 2{,}6.10^{15}\ (\pm\ 0{,}5.10^{15})$ atomes par centimètre carré de surface physique, ce qui donne, pour notre balance, une surface spéci-

fique de 3,5 ± 0,7. Comme $\nu_0 = (k\,T/h) \exp(-\Delta S^*/R)$, k, h et R désignant respectivement les constantes de Boltzmann, de Planck et des gaz parfaits, il est possible de calculer la variation d'entropie ΔS^* entre l'entropie S^* du complexe activé et l'entropie S_a de la phase adsorbée ($\Delta S^* = S^* - S_a$).

ΔS^* a été calculée en fonction de n_0 pour T = 40 K; nous observons une décroissance sensible pour $n_0 \leqq 10^{19}$ at.cm^{-2} puis une tendance vers une valeur constante : $\Delta S^* = 4{,}8\ (\pm\ 0{,}3)$ cal.mole^{-1}.K^{-1}.

Énergie libre F (*fig.* 2). — Connaissant l'énergie d'activation et la variation d'entropie, nous avons calculé l'énergie libre en fonction de n_0 : $F = E_a - T\,\Delta S^*$, pour une température T = 40 K. Les variations observées vont dans le même sens que celles de l'énergie d'activation : croissance jusqu'à $n_0 \sim 10^{19}$ at.cm^{-2} puis tendance vers une valeur constante F = 2 410 (± 50) cal.mole^{-1} pour $n_0 > 10^{19}$ at.cm^{-2}.

Conclusion. — Ces résultats montrent sans ambiguïté l'influence notable de l'épaisseur de krypton sur les paramètres de sublimation pour des taux de couverture $\theta \lesssim 4.10^{3}$ ($n_0 \lesssim 10^{19}$at.cm^{-2}). Lorsque $\theta > 4.10^{3}$ ($n_0 > 10^{19}$) cette influence semble s'estomper.

Notre technique expérimentale qui laisse une incertitude sur la surface spécifique quand le nombre de couches varie, ne permet pas non plus de caractériser la pente des courbes E_a, ΔS^* et F pour $\theta > 4.10^{3}$ si l'on admet pour simplifier que cette surface spécifique reste constante.

Les résultats obtenus expliquent d'autre part les différences entre les valeurs données par les divers auteurs, ainsi d'ailleurs que l'anomalie que nous avions constatée sur la courbe $\log_{10}[(dn/dt)_{sub}] = f(1/T)$ lors d'une Note précédente (1).

Il serait sans doute souhaitable d'effectuer également des mesures de sublimation pour des épaisseurs de krypton inférieures à la couche monoatomique, afin de suivre l'évolution depuis le complexe krypton-nickel jusqu'au krypton seul.

D'après nos résultats, en utilisant $p = (2\pi\,mk\,T)^{1/2}\,[(dn/dt)_{sub}]$ avec m masse d'un atome, la pression de vapeur du krypton solide suit la loi $\log_{10} p = 7{,}75\ (\pm 0{,}6) - [570(\pm\ 25)/T]$ lorsque $\theta \sim 4.10^{3}$ ($n_0 \sim 10^{20}$ at.cm^{-2}).

(*) Séance du 24 mai 1972.

(1) C. Boiziau et R. Nuvolone, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1561.

(2) R. Nuvolone et C. Boiziau, *Rev. Phys. appl.* (sous presse).

(3) L. L. Levenson, *Contribution à l'étude thermodynamique et cinétique de l'argon, du krypton et du xénon aux très basses températures* (*Thèse* présentée à la Faculté des Sciences d'Orsay, n° 387, 1968).

Service de Physique atomique,
Section d'Études
des Interactions Gaz-Solide,
Centre d'Études nucléaires
de Saclay,
B. P. n° 2,
91-*Gif-sur-Yvette, Essonne.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesure de coefficients de diffusion gazeuse dans l'hélium de composés en séries homologues. Etude de la fonction de température de n alcanes et de n alcanoates de méthyle.* Note (*) de Mlle **Colette Vandensteendam** et M. **Salomon Piekarski**, présentée par M. Georges Champetier.

Les mesures de coefficients de diffusion gazeuse D dans l'hélium à différentes températures pour plusieurs termes d'une série homologue ont permis de vérifier que D est proportionnel à T^{1+s}. Les valeurs obtenues pour l'exposant $(1+s)$ montrent que dans le cas des séries étudiées (*n* alcanes et alcanoates de méthyle), la forme de la particule qui diffuse est semblable pour tous les termes d'une même série homologue et n'est pas assimilable à une sphère.

Les expressions proposées pour exprimer le coefficient de diffusion gazeuse D d'un mélange binaire montrent que, pour des molécules assimilables à des sphères rigides subissant des chocs parfaitement élastiques, D est proportionnel à $T^{3/2}$ (T désignant la température absolue) (1). Lorsque les molécules s'écartent d'une forme sphérique, divers auteurs ont proposé une fonction de température de la forme

$$D = k\,T^{1+s}, \qquad \text{avec} \quad \frac{1}{2} < s < 1. \tag{1}$$

En vue de déterminer la valeur de cet exposant $1+s$ et d'étudier sa variation pour les différents termes d'une même série homologue, nous avons mesuré les coefficients de diffusion dans l'hélium de *n* alcanes et de *n* alcanoates de méthyle à diverses températures comprises entre 100 et 285°C.

Les mesures de D ont été faites selon une méthode chromatographique [(2), (3), (4)]. Une substance est vaporisée dans un tube parcouru par un très lent courant d'hélium; le temps de rétention et la largeur de pic permettent de calculer D.

Par analogie avec une colonne à remplissage, on peut déterminer expérimentalement une hauteur équivalente à un plateau théorique H par

$$H = \frac{L}{5,54}\,\frac{d^2}{t^2},$$

L désignant la longueur du tube;
d la largeur du pic à mi-hauteur;
t le temps de rétention.

La valeur de H est liée au coefficient de diffusion D de la substance dans le gaz vecteur par la relation

$$H = \frac{2\,D}{v} + \frac{r^2\,v}{24\,D},$$

v étant la vitesse linéaire du gaz vecteur;
r étant le rayon interne du tube circulaire.

D est alors exprimable en fonction de H par l'équation

$$D = \frac{v}{4}\left(H + \sqrt{H^2 - \frac{r^2}{3}}\right).$$

Par cette méthode, les valeurs suivantes de D (exprimées en $cm^2.s^{-1}$) ont été obtenues :

1. *Série des alcanes normaux* $CH_3—(CH_2)_n—CH_3$

T (°K)....	373	391	413	446	453	484	503	548	553
Hexane.......	0,410	–	0,488	–	0,589	–	0,704	0,830	–
Heptane......	0,356	0,395	–	–	0,514	0,582	0,640	–	0,731
Nonane.......	–	0,325	–	0,412	0,423	0,493	0,535	–	0,620
Décane.......	–	–	–	–	0,395	–	0,497	0,585	–
Undécane.....	–	0,276	0,310	0,355	0,361	0,412	0,452	–	0,536
Tétradécanc...	–	–	0,251	–	0,304	0,344	0,383	0,442	0,446

2. *Série des alcanoales de mélhyle* $CH_3—(CH_2)_n—C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow OCH_3\end{smallmatrix}$

T (°K)......	373	391	428	490	523	545	558
Butanoate.........	0,410	–	0,538	0,670	0,744	0,795	0,835
Hexanoate........	–	0,365	–	0,543	0,614	0,660	0,685
Octanoate.........	–	–	0,356	0,457	0,505	0,545	0,558
Décanoate.........	–	–	0,308	0,386	0,438	0,476	0,487
Dodécanoate.......	–	–	–	0,338	0,386	0,405	0,426
Tétradécanoate.....	–	–	–	0,315	0,340	0,360	0,381

Lés valeurs de D ont été ramenées à une pression de 760 mm de mercure. La dispersion expérimentale observée est comprise entre 1 et 2 %.

A partir de ces valeurs, nous avons calculé pour chaque composé, les valeurs de log D puis représenté les variations de logD en fonction de log T. Les valeurs de l'exposant $(1 + s)$ de la fonction de température ont été déterminées, pour chaque composé, à partir de la pente de la droite $\log D = f(\log T)$ correspondante. Les valeurs suivantes ont été obtenues :

Alcanes Composés	$1+s$	*Alcanoales de méthyle* Composés	$1+s$
Hexane...............	1,89	Butanoate............	1,76
Heptane..............	1,88	Hexanoate............	1,78
Nonane...............	1,89	Octanoate............	1,74
Décane...............	1,90	Décanoate............	1,75
Undécane.............	1,92	Dodécanoate..........	1,77
Tétradécane..........	1,93	Tétradécanoate........	1,78

Ces chiffres obtenus montrent que (1 + s) peut être considéré comme constant à l'intérieur d'une même série homologue, avec comme valeur moyenne :

Alcanes..........................	$1 + s = 1,90 \pm 0,03$
Alcanoates de méthyle.............	$1 + s = 1,76 \pm 0,02$

Ces valeurs sont très éloignées de 1,50 (valeur relative aux molécules sphériques); les molécules étudiées ne sont donc pas assimilables à des sphères rigides et on peut penser que la forme moyenne de la particule qui diffuse reste semblable à l'intérieur de chaque série homologue.

Ces mesures de coefficients de diffusion ont été faites à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse muni d'un détecteur à catharomètre. Pour cet appareil les volumes morts dus à l'injecteur et au détecteur ne peuvent pas être négligés ni connus avec précision, c'est pourquoi nous avons utilisé, pour nos mesures, deux colonnes de longueurs L_1 et L_2 connues et très différentes. Nous avons déterminé successivement le temps de rétention et la largeur de pic après passage à travers l'une des colonnes puis à travers l'autre.

La valeur de H est alors égale à

$$H = \frac{L_1 - L_2}{5,54} \frac{d_1^2 - d_2^2}{(t_1 - t_2)^2} \quad (^5),$$

d_1, largeur du pic à mi-hauteur après passage dans la colonne L_1;
d_2, largeur du pic à mi-hauteur après passage dans la colonne L_2;
t_1, temps de rétention après passage dans la colonne L_1;
t_2, temps de rétention après passage dans la colonne L_2.

Les colonnes utilisées sont des tubes en acier inoxydable 18/10 de longueurs $L_1 = 12,37$ m et $L_2 = 1,30$ m et de rayon interne $r = 0,228$ cm.

Les hydrocarbures utilisés pour les mesures sont des produits de référence pour chromatographie; les esters ont été synthétisés à partir d'acides puis purifiés par distillation. Leur pureté, vérifiée par chromatographie en phase gazeuse, est supérieure à 99,5 %.

(*) Séance du 12 juin 1972.

(1) S. Chapman et T. G. Cowling, *The Mathematical theory of non uniform gases*, 3e éd., Cambridge University Press, London, 1970.
(2) J. C. Giddings et S. L. Seager, *J. Chem. Phys.*, 35, 1961, p. 2242.
(3) J. J. Carberry et R. H. Bretton, *J. Chem. Phys.*, 35, 1961, p. 2241.
(4) G. Tsainn Hong Chang et R. Kobayashi, *Ind. Chim. Belge*, 32, 1967, p. 337.
(5) J. Tranchant, *Manuel pratique de Chromatographie en phase gazeuse*, Masson, Paris, 1968.

U. E. R. des Sciences exactes et naturelles,
Laboratoire de Chimie organique B,
123, *rue Albert-Thomas,*
87100 *Limoges,*
Haute-Vienne.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Corrélation entre les énergies de liaison de cœur* N_{1s} *et les distributions de charges dans quelques sels quaternaires.* Note (*) de MM. **Yves Ferré**, **Robert Faure** et **Émile-Jean Vincent**, transmise par M. Pierre Rouard.

Des calculs EHT et CNDO/2 ont été effectués pour rendre compte des résultats de la spectroscopie photoélectronique aux rayons X sur quelques dérivés du N-méthyl-pyridinium.

La spectroscopie photoélectronique aux rayons X peut fournir des informations particulièrement intéressantes sur la structure électronique des molécules. Ainsi, la comparaison entre les valeurs expérimentales des énergies de liaison de cœur relatives aux électrons des couches profondes (C_{1s}, N_{1s}, S_{2s}, ...) et les résultats théoriques obtenus à partir des méthodes *ab initio* a pu servir de test de validité dans la justification du choix d'une base atomique limitée [(1), (2), (3)]. Malheureusement le nombre d'électrons dans les molécules organiques restreint drastiquement les possibilités de calculs « tous électrons ». Siegbahn et coll. (1) ont montré que les méthodes ne traitant que les électrons de valence, et tout particulièrement la méthode CNDO, peut être un outil très utile car elle donne des résultats souvent en meilleur accord avec l'expérience que ceux des méthodes *ab initio*.

L'énergie de liaison de cœur (BE_i) d'un atome donné dans une molécule peut être exprimée (1) en fonction de la distribution des charges nettes obtenues par la méthode CNDO :

$$BE_i = BE_i^0 + K\,q_i^* + \sum_{j \neq i} \frac{q_j^*}{r_{ij}}, \qquad (1)$$

où BE_i^0 est un niveau énergétique de référence et le second terme le potentiel monocentrique créé par la charge formelle portée par l'atome i; le dernier terme appelé potentiel de Madelung représente la contribution des autres atomes. Ellison et Larcom (4) ont tout récemment montré que l'introduction supplémentaire des termes dipolaires et quadrupolaires dans le potentiel de Madelung n'apporte pas systématiquement, dans le cadre CNDO ou INDO, d'amélioration significative.

Dans le cadre de notre étude théorique générale des sels quaternaires [(5), (6)], nous avons appliqué les méthodes CNDO/2 et EHT aux quatre hétérocycloammoniums suivants : méthyl-1 pyridinium, diméthyl-1.2 pyridinium, diméthyl-1.4 pyridinium et méthyl-1 quino-

léinium. Deux modèles géométriques ont été considérés : le premier modèle, idéal, dans lequel les cycles sont supposés former des hexagones réguliers de 1,39 Å de côté; le second utilise les données expérimentales de la spectroscopie de microonde sur la pyridine [7]. Les résultats CNDO/2 concernant l'ion NO_3^- sont ceux de Pople et Segal [8].

Jack et Hercules [9] ont mesuré les énergies de liaison de cœur N_{1s} d'une soixantaine de sels quaternaires en prenant celle du nitrate de potassium comme référence. Cette étude est d'un grand intérêt car elle est très systématique, l'influence de la nature de l'anion et du groupement alcoyle fixé sur l'atome d'azote étant bien mise en évidence. Nous nous sommes reportés aux données relatives aux bromures des sels déjà cités. En fait, les mesures ont été effectuées sur les dérivés N-éthylés alors que les calculs correspondent aux homologues N-méthylés, mais on sait que la méthode CNDO est à peu près insensible au remplacement d'un groupe méthyle substituant par un groupement éthyle, dans ce type de composés [10].

Les résultats expérimentaux et théoriques sont regroupés dans le tableau. Les valeurs expérimentales des énergies de liaison de cœur N_{1s} doivent être corrigées du potentiel de Madelung dû à l'anion associé [11]. Cette énergie de stabilisation est donnée, en unités atomiques, par la formule

$$E_M = -\frac{e^2 A_L}{L}, \qquad (2)$$

où A_L est la constante de Madelung, e la charge électronique en u. a. et L la distance interionique en u. a. La distance N...Br est de 3,51 Å et les données de la littérature concernant les halogénures d'ammonium indiquent que les bromures ont généralement une structure analogue à celle du chlorure de césium [9], d'où $A_L = 1{,}7627$. D'autre part, le rayon ionique du cation potassium est de 1,33 Å [12]. D'après Pauling [13], le rapport des rayons ioniques $R_{K^+}/R_{NO_3^-}$ est de 0,76. Si l'on suppose que l'atome d'azote se situe au centre d'une sphère formée par l'ion NO_3^-, la distance K...N est donc de 3,08 Å. Il n'existe dans la littérature aucune valeur de la constante de Madelung pour le nitrate de potassium. Néanmoins, il est connu que ce sel présente généralement une structure analogue à celle de l'aragonite [13]. Aussi avons-nous choisi la valeur la plus récente proposée pour la constante de Madelung de ce composé, soit 2,7515 [14].

Les notations utilisées dans le tableau sont les suivantes :

$$BE_{corr} = BE_{N_{1s}} + E_M,$$

$$V = \sum_{j \neq i} \frac{q_j^*}{r_{ij}}.$$

TABLEAU

Énergies de liaison de cœur N_{1s} de l'atome d'azote dans quelques sels quaternaires et résultats théoriques obtenus à partir des méthodes EHT et CNDO/2

Composé (*)	EHT (géom. idéale) q_N^*	EHT (géom. de Bak) q_N^*	CNDO/2 (géom. idéale) q_N^*	CNDO/2 (géom. idéale) V (eV)	CNDO/2 (géom. de Bak) q_N^*	CNDO/2 (géom. de Bak) V (eV)	$BE_{N_{1s}}$ (eV)	Be_{corr} (eV)
A......	–	–	0,599 [8]	—18,87	–	–	406,9	394,04
B......	—0,037	0,015	0,067	6,78	0,088	6,72	400,7	393,47
C......	—0,074	—0,019	0,023	6,98	0,060	6,90	400,4	393,17
D......	—0,063	—0,009	0,048	6,71	0,069	6,66	400,5	393,27
E......	—0,104	—0,044	0,014	6,80	0,041	6,72	399,2	391,97

(*) A : NO_3^-; B : méthyl-1 pyridinium; C : diméthyl-1.2 pyridinium; D : diméthyl-1.4 pyridinium; E : méthyl-1 quinoléinium.

Si l'on porte la quantité (BE_{corr} — V) en fonction de q_N^* [formule (1)], la corrélation conduit aux valeurs suivantes de K :

— géométrie idéale :

$$K = 47,5 \pm 1,3 \qquad (R^2 = 0,998);$$

— géométrie de Bak :

$$K = 49,8 \pm 0,9 \qquad (R^2 = 0,999).$$

Siegbahn et coll. (1) avaient proposé une valeur de 21,5 pour cette même constante. Cette valeur ne conduisait en fait qu'à une piètre corrélation établie sur sept composés, et, de plus, elle n'était pas intermédiaire entre les valeurs de K proposées respectivement pour le carbone et l'oxygène. Aussi ces auteurs suggèrent-ils de considérer K comme un facteur purement empirique ajustable sur l'expérience. Notons que les tous récents résultats de Clark et coll. (15) concernant quatre azines non substituées conduisent à une valeur de K de 31,5 ± 1,6.

On peut remarquer, par ailleurs, que l'ordre des énergies corrigées, BE_{corr}, correspond à l'ordre des charges nettes q_N^*, quels que soient la méthode théorique et le modèle géométrique utilisés, sans qu'il y ait aucune relation évidente entre V et q_N^*.

Malgré le nombre limité de données expérimentales, ces premières conclusions sont particulièrement encourageantes. C'est pourquoi, nous

entamons à l'heure actuelle une étude à la fois expérimentale et théorique dans les séries benzothiazolique et isothiazolique.

(*) Séance du 5 juin 1972.

(1) K. SIEGBAHN, C. NORDLING, G. JOHANSSON, J. HEDMAN, P. F. HEDEN, K. HAMRIN, U. GELIUS, T. BERGMARK, L. O. WERME, R. MANNE et Y. BAER, *Esca applied to Free Molecules*, North Holland Publishing, Amsterdam, 1969.

(2) M. BARBER et D. T. CLARK, *Chem. Commun.*, 1970, p. 22, 23 et 24.

(3) D. T. CLARK et D. M. LILLEY, *Chem. Phys. Lett.*, 9, 1971, p. 234.

(4) F. O. ELLISON et L. L. LARCOM, *Chem. Phys. Lett.*, 13, 1972, p. 399.

(5) Y. FERRÉ, E. J. VINCENT, H. LARIVÉ et J. METZGER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2570.

(6) Y. FERRÉ, R. FAURE, E. J. VINCENT, H. LARIVÉ et J. METZGER. *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 1903.

(7) B. BAK, L. HANSEN, J. RASTROP et J. R. ANDERSEN, *J. Chem. Phys.*, 22, 1954, p. 2013.

(8) J. A. POPLE et G. A. SEGAL, *J. Chem. Phys.*, 44, 1966, p. 3289.

(9) J. J. JACK et D. M. HERCULES, *Anal. Chem.*, 43, 1971, p. 729.

(10) R. FAURE, Résultats non publiés.

(11) R. NORDBERG, R. G. ALBRIDGE, T. BERGMARK, U. ERICSON, J. HEDMAN, C. NORDLING, K. SIEGBAHN et B. J. LINDBERG, *Ark. Kemi*, 28, 1967, p. 257.

(12) *Handbook of Chemistry and Physics*, Chem. Rubber Co., 47 th Edit., 1966, p. F 124.

(13) L. PAULING, *Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, London, 1967, p. 547.

(14) G. VINEK, *Monatsh. Chem.*, 98, 1967, p. 2409.

(15) D. T. CLARK, R. D. CHAMBERS, D. KILCAST et W. K. R. MUSGRAVE, *J. Chem. Soc.*, (*Faraday Trans.*, II), 68, 1972, p. 309.

Laboratoire
de Chimie organique physique,
Équipe n° 4
du Laboratoire associé n° 126,
Université de Provence
Centre Saint-Jérôme,
13013 *Marseille,*
Bouches-du-Rhône.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Influence de la pression sur le mécanisme d'oxydation du fer par l'oxygène à température élevée.* Note (*) de MM. **Gilbert Goursat**, **Pierre Raynaud** et **Michel Billy**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'existence d'une pression critique de quelques Torr au-dessous de laquelle la cinétique d'oxydation du fer à température élevée (> 800°C) devient linéaire, avec formation du seul protoxyde FeO, semble liée à un phénomène de limitation par apport d'oxygène qui dépend des conditions opératoires.

La corrosion du fer dans l'oxygène ou dans l'air sous pression atmosphérique, au-delà de 800°C, est caractérisée par la formation de trois couches d'oxydes (protoxyde, magnétite, puis hématite) qui se développent en conjugaison suivant une loi de croissance parabolique. Ce mécanisme n'est pas affecté par la pression d'oxygène jusqu'à une certaine valeur, dite critique, au-dessous de laquelle le produit recouvrant, constitué initialement par du protoxyde de fer, suit une loi de croissance linéaire dont la constante de vitesse est une fonction croissante de la pression [(1) à (4)]. Les valeurs des pressions critiques varient toutefois dans de larges limites allant de 1 Torr (1) à 23 Torr (3) selon les auteurs.

Devant une telle discordance de résultats, nous avons cherché à préciser la nature des phénomènes par oxydation de fils métalliques, l'emploi de la symétrie cylindrique (5) permettant une meilleure définition du processus « linéaire » initial mis précédemment en évidence.

Notre expérimentation a porté tout d'abord sur la corrosion de fils de fer « Armco » de 1 mm de diamètre, à 789°C, dans l'oxygène sous des pressions de 760, 200, 21, 6 et 3 Torr. L'évolution chronométrique de la réaction étudiée à l'aide d'une thermobalance enregistreuse (cf. *fig.* 1 *a*) montre que la vitesse est alors indépendante de la pression. On explique ainsi l'indiscernabilité des processus cinétiques d'oxydation dans l'air ou l'oxygène à pression atmosphérique (6). De même, la composition du produit recouvrant est conforme à celle définie par Païdassi (6).

La réalisation de faibles pressions nous a conduit à utiliser ensuite un système de fuite réglable qui, couplé à un pompage permanent des gaz, permet d'atteindre un équilibre dynamique et, par là même, une pression constante dans l'enceinte réactionnelle. Aux pressions partielles $p_{O_2} < 1$ Torr, on observe alors une modification des courbes qui présentent une évolution initiale linéaire, comme sur la figure 1 *b*, au cours de laquelle ne se forme que du protoxyde. L'apparition d'une couche externe de magnétite Fe_3O_4 coïncide par ailleurs avec la phase de ralentissement, à la fin du processus linéaire. On retrouve ainsi l'ensemble des phénomènes décrits par les auteurs antérieurs et, en particulier, l'existence d'une pression critique

dont la valeur de 1 Torr est identique à celle donnée par Pfeiffer et Laubmeyer [1].

Afin de définir les paramètres cinétiques du régime linéaire, nous avons étudié les variations de la constante de vitesse avec la pression, jusqu'à 10^{-2} Torr, dans des conditions opératoires par ailleurs identiques. Nos résultats, qui sont représentés sur la figure 2, montrent que la

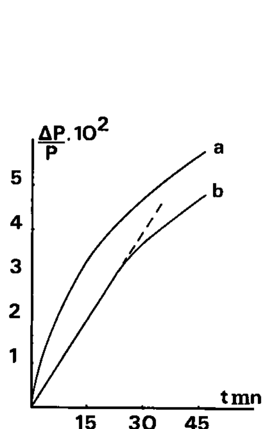


Fig. 1

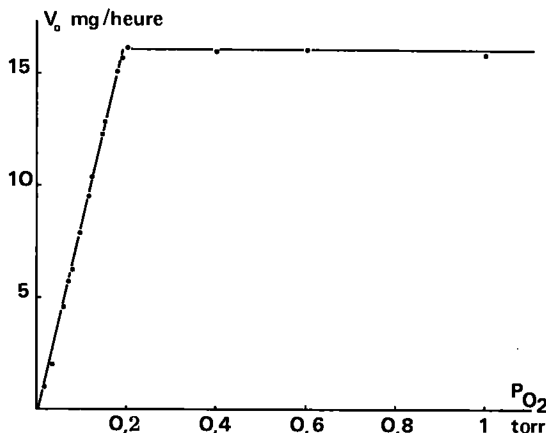


Fig. 2

Fig. 1. — Corrosion du fer dans l'oxygène à 789°C.
(*a*) 3 Torr < P_{O_2} < 760 Torr, (*b*) p_{O_2} = 1 Torr.

Fig. 2. — Variation de la vitesse initiale d'oxydation V_0 avec la pression partielle d'oxygène p_{O_2}.

vitesse V_0 de fixation de l'oxygène est proportionnelle à la pression jusqu'à 0,2 Torr, puis reste constante dans l'intervalle 0,2-1 Torr.

Cette vitesse initiale étant indépendante de la température ou du diamètre des fils métalliques, comme le montrent les résultats du tableau suivant, nous avons été conduits à formuler l'hypothèse d'une limitation du phénomène par l'apport d'oxygène.

	Essai n°					
	1	2	3	4	5	6
V_0 (mg/h)	16,25	16,25	16,25	16,1	16,0	15,95
T (°C)	961	922	888	839	816	791
Diamètre du fil (mm)	10/10	10/10	25/100	10/10	10/10	10/10
Surface réact. (cm²)	0,85	0,39	0,30	0,44	0,34	0,23

Dans ce cas, la vitesse d'oxydation doit s'identifier au débit d'oxygène diffusant à travers l'azote d'une colonne de gaz de section S (section du tube) et de longueur x, distance entre la fuite réglable et l'échantillon au niveau duquel la concentration C de l'oxygène est nulle. Le coefficient

de diffusion D de l'oxygène dans l'azote calculé à partir de l'équation de Fick en régime stationnaire

$$V_0 = D \frac{C_0}{x} S$$

est alors conforme à la valeur trouvée dans les tables [7] : 0,20 $cm^2.s^{-1}$ à 20°C sous 760 Torr. On en conclut que le processus régulateur de la vitesse est la diffusion de l'oxygène dans l'azote et que le régime cinétique mis en évidence dans la phase initiale de l'oxydation n'est pas une caractéristique propre au système fer/oxygène.

Il en est de même de la pression critique au-dessous de laquelle se forme uniquement du protoxyde FeO; elle dépend en effet des conditions expérimentales dans la mesure où l'apport et la pression partielle d'oxygène au niveau de l'échantillon sont liés au gradient de concentration et à la section du tube. Toutefois, il est difficilement concevable que cette pression soit inférieure à la tension de dissociation de Fe_3O_4 ($\simeq 10^{-13}$ Torr à 900°C). Au début de la réaction, les ions Fe^{2+} diffusent rapidement à travers la couche mince de protoxyde et la magnétite n'apparaît que lorsque l'apport d'oxygène dépasse la quantité d'ions Fe^{2+} transportés [8]. Cette condition est réalisée quand la couche d'oxyde s'épaissit, impliquant un ralentissement de la vitesse proprement dite de la réaction et, par là même, une pression plus élevée au niveau de l'échantillon. Les conditions cinétiques et thermodynamiques de formation de Fe_3O_4 sont, dès lors, respectées, ce qui explique sa présence dans les produits recouvrants du second temps de l'oxydation. Une telle interprétation est liée par ailleurs à l'augmentation de la durée du régime « pseudo-linéaire » avec la température que nous avons observée.

En conclusion, nous soulignerons les difficultés rencontrées sous pression réduite où les résultats risquent d'être affectés par un certain nombre de facteurs dépendant des conditions opératoires. Notre expérimentation a montré, en tout cas, combien il est facile de se heurter à des phénomènes de limitation ayant pour effet une modification, soit du type de régime cinétique, soit de la composition du produit recouvrant.

(*) Séance du 29 mai 1972.

(1) H. Pfeiffer et C. Laubmeyer, *Z. Elektrochem.*, 59, 1955, p. 579.
(2) P. Belin, *Thèse*, Paris, 1958.
(3) N. G. Schmahl et H. Baumann, *Arch. Eisenhutt.*, 29, 1958, p. 147.
(4) A. Rahmel et H. J. Engell, *Z. Elektrochem.*, 30, 1959, p. 743.
(5) M. Billy et G. Valensi, *J. Chim. Phys.*, 1956, p. 832.
(6) J. Paidassi, *Thèse*, Paris, 1954.
(7) P. Pascal, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, XIII, Masson, Paris.
(8) M. J. Graham et M. Cohen, *J. Electrochem. Soc.*, 116, 1969, p. 1430; D. Caplan, M. J. Graham et M. Cohen, *Corros. Sci.*, 10, 1970, p. 1.

Laboratoire
de Chimie minérale et Cinétique hétérogène,
Université de Limoges,
123, rue Albert-Thomas, 87-Limoges,
Haute-Vienne.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Décomposition thermique du propyne entre* 700 *et* 1000°C. Note (*) de MM. **Jean-Claude Legrand** et **Jean Tardieu de Maleissye**, présentée par M. Paul Laffitte.

Les différents paramètres cinétiques de cette pyrolyse ont été déterminés, ainsi que l'influence de la variation volumique sur les résultats obtenus. La nature des produits gazeux est étudiée.

Par une méthode utilisée précédemment dans l'étude de la décomposition thermique de l'acétylène ([1]), nous avons déterminé les principaux paramètres cinétiques lors de la pyrolyse du propyne. Le gaz utilisé nous a été fourni par l'« Air liquide » avec une pureté de 96 %. L'analyse montre

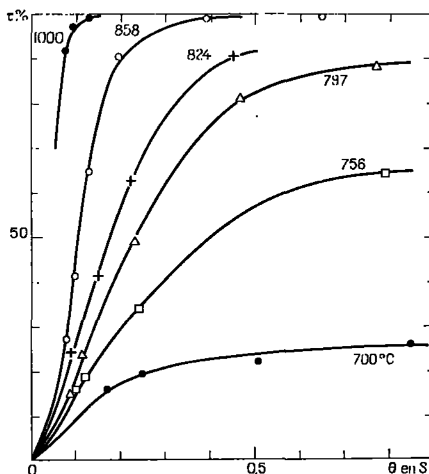


Fig. 1. — Taux de disparition du propyne.

que la principale impureté est l'acétylène. L'étude des produits a été effectuée par chromatographie en phase gazeuse sur une colonne de 2 m garnie de « Sphérosil » XOB 75.

Les produits gazeux stables à température ordinaire sont essentiellement le propadiène, l'acétylène, et pour une moindre part, le méthane, l'éthylène et le propène. Ces derniers corps sont des produits secondaires qui résultent vraisemblablement de la transformation des deux premiers car ils augmentent régulièrement avec le temps, ce que confirment les observations

de Levush et coll. [2]. Les produits condensés, recueillis dans les pièges, sont très abondants. Selon Meinert et Hurd [3], ils ne seraient pas formés d'hydrocarbures aromatiques, comme dans le cas de la pyrolyse de l'acétylène. Toutefois, nous avons constaté que les goudrons obtenus lors de nos expériences possèdent une odeur caractéristique de naphtalène.

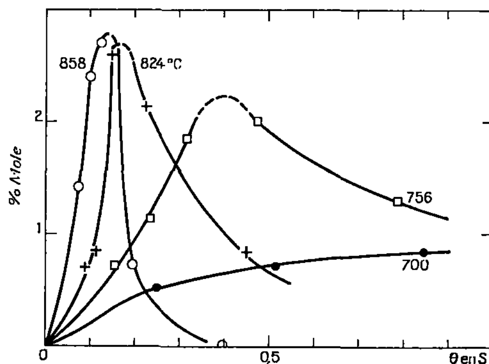


Fig. 2. — Évolution du propadiène.

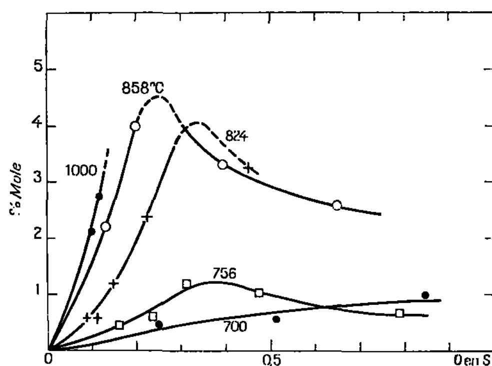


Fig. 3. — Évolution de l'acétylène.

L'ordre global de décomposition diffère très peu de 1, et la présence d'une période d'induction, bien visible sur la figure 1 semble indiquer un mécanisme en chaîne. La pyrolyse d'une mole d'hydrocarbure RH, en présence de x moles de gaz diluant, aboutit à la formation de β moles de produits finals P :



$$x\,N_2 + RH \rightarrow \beta\,P + x\,N_2.$$

Afin de tenir compte de la variation volumique qui pourrait éventuellement accompagner la pyrolyse, puisque nous travaillons à pression constante, nous utilisons l'équation cinétique :

$$-(x+1)\,k\,\theta = (x+\beta)\,\mathrm{Ln}\,(1-\tau) + (\beta-1)\,\tau,$$

où θ est le temps de contact, si la réaction était isochore ; x le rapport de dilution (débit de N_2/débit de RH) ; τ le taux de disparition de RH.

Le taux réel de disparition est donné par l'expression

$$\tau = 1 - \frac{(x+\beta).C}{(x+1)\,C_0 + (\beta-1).C}$$

Ces expressions nous ont permis de déterminer les constantes de vitesse k pour cinq températures, en utilisant la méthode des moindres carrés. Il est très difficile de déterminer la valeur du coefficient β lorsque la réaction correspond à la formation de plusieurs produits. Pour apprécier l'influence de la variation volumique sur les résultats cinétiques, nous avons effectué les calculs pour différentes valeurs de β. Le tableau I montre les valeurs k calculées pour $\beta = 1$ et $\beta = 2$.

TABLEAU I

Constantes de vitesse k

T (°C)	k (s^{-1})	
	$\beta = 1$	$\beta = 2$
700	0,437	0,408
797	3,860	3,897
824	5,575	5,767
858	15,163	16,106
1000	47,664	51,351

Une régression linéaire appliquée à 700, 797, 824 et 858°C permet de calculer le facteur de fréquence A et l'énergie d'activation E.

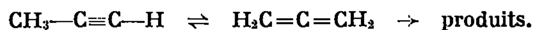
TABLEAU II

Facteur A *et énergie d'activation* E

β	Ln A ± écart-type	A (s^{-1})	E ± écart-type (kcal/M)	r (*)
1	24,5 ± 1,1	$4,5\ .10^{10}$	49,208 ± 0,100	—0,995
2	23,7 ± 1,1	$1,97.10^{10}$	47,449 ± 0,100	—0,996

(*) Coefficient de corrélation.

L'apparition du propadiène comme produit primaire semble indiquer que la première étape de cette pyrolyse est vraisemblablement une isomérisation du propyne :



$$CH_3—C\equiv C—H \rightleftharpoons H_2C=C=CH_2 \rightarrow \text{produits.}$$

En fonction des données thermodynamiques prises dans la littérature [4], la constante d'équilibre que nous avons calculée est voisine de 0,35 à 1100 K. Cette valeur semble expliquer le rôle fondamental joué par l'allène dans la pyrolyse du propyne.

(*) Séance du 24 mai 1972.

(1) J.-C. Legrand et J. Tardieu de Maleissye, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1926.

(2) S. S. Levush, S. S. Adazhev et V. U. Shevchuk, *Neftekhimiya*, 9 (2), 1969 p. 215-220.

(3) R. N. Meinert et C. D. Hurd, *J. Amer. Chem. Soc.*, 52, 1930, p. 4540.

(4) S. W. Benson, *Thermochemical Chemistry*, Wiley, 1968.

Laboratoire de Chimie générale,
Paris VI, Tour 55,
11, *quai Saint-Bernard,*
75005 *Paris.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude de la couche double électrochimique à l'interphase argent polycristallin-solutions aqueuses de fluorure de sodium. Examen des courbes capacité différentielle-potentiel.* Note (*) de M. Georges Valette, présentée par M. Georges Champetier.

On étudie l'influence de la concentration de l'électrolyte sur les courbes capacité différentielle-potentiel C (V) d'une électrode d'argent polycristalline au contact de solutions aqueuses de NaF. Le potentiel de charge nulle se situe à — 0,97 V (e. c. s.). On vérifie la relation de Frumkin reliant le travail d'extraction des électrons au potentiel de charge nulle. Comparant les courbes C (V) à celles obtenues avec une électrode monocristalline d'argent, on met en évidence l'influence de l'hétérogénéité cristalline.

Nous avons étudié précédemment [(1), (2)] l'influence de l'orientation cristallographique sur la structure de la couche double électrochimique à l'interphase argent monocristallin-solution aqueuse de NaF, et vérifié sur une électrode solide le modèle de couche double sans adsorption spécifique des ions de l'électrolyte. Il était intéressant de faire une comparaison avec les résultats obtenus sur une électrode polycristalline d'argent, sachant que, jusqu'à présent, seules des surfaces cristallographiquement hétérogènes ont été utilisées pour tenter d'appliquer la théorie de la couche diffuse aux électrodes solides.

La méthode de mesure et les conditions expérimentales ont été décrites précédemment (3). Les électrodes polycristallines d'argent utilisées sont des cylindres de 3,05 mm de diamètre dont seule une section de 8,7 mm^2 est mise en contact avec la solution. La préparation de la surface est identique à celle appliquée aux électrodes monocristallines (1).

La figure 1 représente l'influence de la concentration de l'électrolyte sur les courbes C (V) pour une fréquence de mesure de 20 Hz et pour un balayage anodique à la vitesse de 26 mV.s^{-1} utilisée pour l'étude sur les monocristaux (3). L'invariance du potentiel du minimum, à la précision des mesures près (± 10 mV), situé dans la région cathodique, permet de supposer l'absence d'adsorption spécifique des ions F^- et Na^+ sur l'électrode polycristalline d'argent. Le potentiel de charge nulle (p. c. n.) serait — 0,97 V (e. c. s.), cette valeur est en bon accord avec celles obtenues par d'autres auteurs [(4) à (9)] qui sont comprises entre — 0,95 et — 1,03 V (e. c. s.). Nous n'avons pas observé d'écart entre les valeurs du p. c. n. déterminées sur quatre échantillons différents; ceci semblerait montrer que les valeurs beaucoup plus anodiques du p. c. n. pour l'argent relevées dans la littérature, jusqu'à — 0,2 V (e. c. s.) (10), seraient dues

plus à l'état de surface (oxydation superficielle, pureté du métal, sulfuration, etc.) qu'à l'hétérogénéité cristalline.

Cette valeur du p. c. n. $E_{q=0} = -0,97$ V (e. c. s.) peut être comparée à celle calculée à l'aide de la relation de Frumkin [11] reliant le travail d'extraction des électrons We et le potentiel de charge nulle exprimée par rapport à l'électrode à hydrogène normal :

$$E_{q=0} = W_e - 4,72.$$

Pour l'argent polycristallin, les valeurs expérimentales de We publiées varient de 3,56 à 4,62 eV; cependant, la valeur 4,03 eV déterminée récemment par M. E. Belyaeva, T. V. Kalish et R. Kh. Burstein [12] en utilisant la méthode du condensateur vibrant semble être la plus fiable en raison des conditions expérimentales et des facteurs étudiés. La valeur du p. c. n. calculée à partir de cette dernière est — 0,94 V (e. c. s.) donc très voisine de celle que nous avons déterminée expérimentalement.

Le tableau ci-dessous donne les valeurs de C, en $\mu F.cm^{-2}$ à 5 % près, aux minimums des courbes C (V) pour l'électrode polycristalline et une électrode monocristalline (110) en fonction de la concentration. En solution 0,04 M, concentration pour laquelle la couche diffuse ne joue pas un rôle prépondérant, les capacités aux minimums sont identiques, ce qui nous permet de penser *a priori* que le coefficient de rugosité est sensiblement le même pour ces deux électrodes. Cette hypothèse se confirme par l'étude de la valeur de C à l'extrémité cathodique; pour des électrodes monocristallines, nous avons obtenu 22, 23 et 24,5 $\mu F.cm^{-2}$ respectivement pour les plans (111), (100) et (110). On pouvait donc s'attendre à trouver pour une électrode polycristalline une valeur de C comprise entre 22 et 25 $\mu F.cm^{-2}$; c'est effectivement ce que nous observons sur la figure 1 où nous estimons que $C = 24 \mp 2$ $\mu F.cm^{-2}$. Le coefficient de rugosité de ces électrodes polycristallines serait donc compris entre 1,1 et 1,2, valeurs déterminées pour nos surfaces monocristallines.

	0,04 M	0,02 M	0,01 M	0,005 M
Polycristallin..........	37,8	31,5	26	21
(110)..................	38	29,5	22,8	17,6

En solution 0,02 M, on observe un écart entre les valeurs de C au potentiel de charge nulle pour les deux types d'électrodes; cet écart devient de plus en plus important lorsque la concentration diminue. Nous pensons que ce phénomène est dû à l'hétérogénéité cristalline. Nous devons considérer que, pour une électrode polycristalline, la courbe C (V) est une moyenne de toutes les courbes C (V) des différents plans composant la

surface ([13]). Il est donc normal d'obtenir une valeur de C au p. c. n. de plus en plus différente de celle correspondant à une électrode monocristalline, lorsque la concentration diminue.

La figure 2 représente les courbes capacité différentielle-potentiel rationnel (origine = p. c. n.) pour les deux types d'électrodes en solution

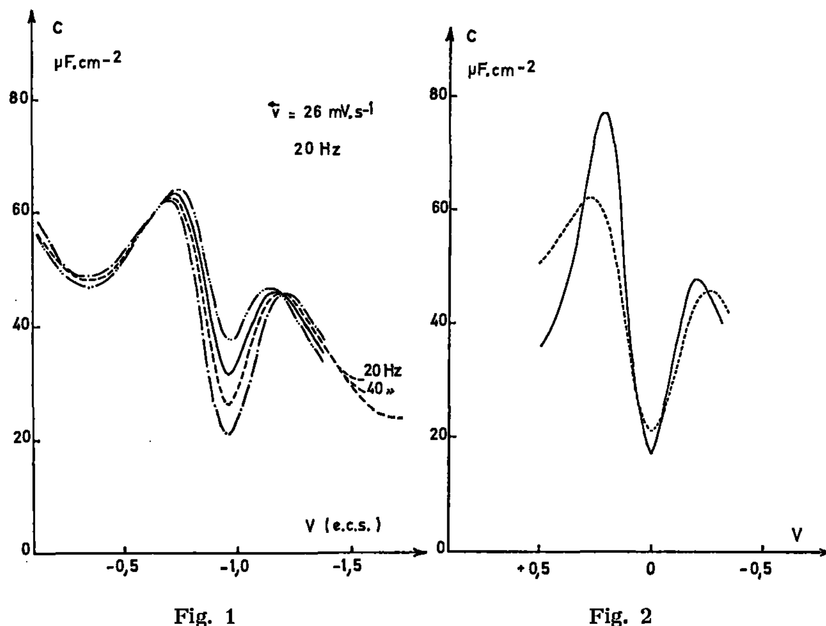


Fig. 1

Fig. 2

Fig. 1. — Influence de la concentration sur les courbes capacité différentielle-potentiel du système argent polycristallin-NaF.

——··—— 0,04 M NaF; - - - - - - - - 0,01 M NaF;
———— 0,02 M NaF; ——·—— 0,005 M NaF.

Fig. 2. — Comparaison des courbes capacité différentielle-potentiel entre une électrode polycristalline d'argent et une électrode monocristalline (110) d'argent obtenues en solution aqueuse de NaF 0,005 M.

- - - - - - - - électrode polycristalline; ———— électrode monocristalline (110).

0,005 M de NaF. On observe que le minimum correspondant à l'électrode polycristalline est plus évasé; cet effet s'explique également par le fait que la courbe C (V) pour cette surface est une moyenne des courbes C (V) de différents plans. Notons que dans le cas de l'or ([14]), le même phénomène a été observé.

Les résultats ainsi obtenus confirment les hypothèses de différents auteurs, à savoir que le minimum des courbes C (V) dû à l'influence de la couche diffuse est plus évasé ([13]) et moins profond [([13]), ([15])] sur

électrodes polycristallines que sur un monocristal du fait de l'hétérogénéité cristalline de la surface. On peut donc se demander si les tentatives faites sur des électrodes polycristallines pour vérifier le modèle de double couche, ne conduisent pas à une interprétation imparfaite des résultats.

(*) Séance du 5 juin 1972.

(1) G. VALETTE et A. HAMELIN, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 602.
(2) G. VALETTE, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 320.
(3) A. HAMELIN et G. VALETTE, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1020.
(4) D. I. LEIKIS, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 135, 1960, p. 1429.
(5) I. G. DAGAEVA, D. I. LEIKIS et E. S. SEVAST'YANOV, *Elektrokhimiya*, 2, 1966, p. 820.
(6) N. A. HAMPSON, D. LARKIN et J. R. MORLEY, *J. Electrochem. Soc.*, 114, 1967, p. 817.
(7) M. M. ANDRUSEV, A. B. ERSHLER et G. A. TEDORADZE, *Elektrokhimiya* 6, 1970, p. 1163.
(8) A. YA. GOKHSHTEIN, *Elektrokhimiya*, 2, 1966, p. 1318.
(9) T. N. ANDERSEN, V. S. PERKINS et H. EYRING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 4496.
(10) B. S. KRASIKOV, *The Pot. of z. c. of Metals and Alloys*, L. D. N. T. P., Leningrad, 1933.
(11) A. N. FRUMKIN, *Svensk Kemisk Tidskrift*, 77, 1965, p. 300.
(12) M. E. BELYAEVA, T. V. KALISH et R. KH. BURSTEIN, *Elektrokhimiya*, 4, 1968, p. 862.
(13) N. A. HAMPSON et D. LARKIN, *Electrochimica Acta*, 15, 1970, p. 581.
(14) A. HAMELIN et J. LECŒUR, *Coll. Czechoslov. Chem. Comm.*, 36, 1971, p. 714.
(15) A. N. FRUMKIN, *J. Res. Inst. Catalysis*, Hokkaido University, 15, 1967, p. 61.

Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,
1, place Aristide-Briand,
92-Bellevue, Hauts-de-Seine.

ÉLECTROCHIMIE. — *Détermination des limites du domaine d'oxydo-réduction en milieu anhydride sulfureux liquide.* Note (*) de MM. Paul Castellonèse et Pierre-Camille Lacaze, présentée par M. Georges Champetier.

Le domaine d'électroactivité de l'anhydride sulfureux liquide, rendu conducteur par l'utilisation des sels d'ammonium quaternaire, est limité, dans le cas d'une micro-électrode tournante de platine, par deux réactions monoélectroniques radicalaires, mises en évidence par spectrométrie RPE. A la cathode, le solvant est réduit en radial $SO_2^{\cdot -}$ qui se dimérise rapidement en $S_2O_4^{2-}$, alors qu'à l'anode et dans le cas d'un perchlorate c'est l'anion qui est oxydé en radical $ClO_4^{\cdot}$.

L'utilisation de l'anhydride sulfureux liquide a déjà fait l'objet de nombreux travaux [(1), (2)]. Récemment ce problème a été repris sur le plan de la polarographie et de la voltammétrie par Elving et coll. [(3), (4)], qui n'ont pu cependant utiliser pleinement les possibilités de ce solvant, en raison de l'absence d'électrolyte indifférent suffisamment soluble. Or les sels d'ammonium quaternaire, très solubles, accroissent notablement la conductivité du milieu et permettent de réaliser des électrolyses à fortes densités de courant. [La solubilité du sel $C_6H_5CH_2\overset{+}{N}(CH_3)_3ClO_4^-$ (PBTA), est ainsi supérieure à 7 M/l de solvant.]

En utilisant un montage à trois électrodes, dans lequel la référence est constituée par le système Ag/AgCl, nous avons déterminé les valeurs limites des potentiels d'oxydoréduction de divers électrolytes (tableau).

On remarque que le domaine de réduction est peu étendu, et que par ailleurs, la valeur du potentiel $(E^{N}_{C,Pt})^{l}_{Ag-Ag/Cl}$ (5) est d'autant plus négative que la taille du cation est importante. Elle varie de — 0,26 V [pour $(C_2H_5)_4N^+I^-$] à — 0,40 V pour $(C_4H_9)_4N^+I^-$ (TBA) et atteint — 0,53 V pour le PBTA.

En oxydation, les variations de domaine sont beaucoup plus importantes. Dans le cas où l'anion est un halogénure (I^-, Br^-, Cl^-), $(E^{M}_{A,Pt})^{l}_{Ag-AgCl}$ correspondant à la réaction d'oxydation croît respectivement de 0,44, 0,86 à 1,3 V. Lorsque l'anion est un perchlorate, et bien que la réaction d'oxydation soit celle de l'ion ClO_4^-, la valeur limite du potentiel est fonction du cation associé, et varie de + 2,23 V (PTBA) à + 2,60 V dans le cas de $(C_4H_9)_4\overset{+}{N}ClO_4^-$.

1. Électrolyse cathodique. — Le sel utilisé est le PBTA 0,1 M. Pour un potentiel appliqué de — 0,7 V, on remarque que l'intensité du courant reste constante et que les variations relatives de la conductivité restent inférieures à 3 %, après passage d'une quantité d'électricité supérieure à celle nécessaire pour réduire complètement le sel. Cette observation, jointe aux résultats de l'analyse confirme le fait que c'est le solvant

TABLEAU

Potentiels limites d'oxydoréduction obtenus sur électrode de platine et en milieu SO_2 liquide (— 40°C)

Sel (0,1 M)	$(E^{M}_{A,Pt})^{i=1\,mA/cm^2}_{Ag-AgCl}$		$(E^{N}_{C,Pt})^{i=1\,mA/cm^2}_{Ag-AgCl}$
$(CH_3)_4\overset{+}{N}Br^-$	$M = Br^-$	+ 0,86 V ± 0,03	—0,22 V ± 0,05
$(C_2H_5)_4\overset{+}{N}I^-$	$M = I^-$	+ 0,45 V ± 0,14	—0,26 V ± 0,05
$(C_2H_5)_4\overset{+}{N}Cl^-$	$M = Cl^-$	+ 1,3 V	—0,40 V
$(C_4H_9)_4\overset{+}{N}I^-$	$M = I^-$	+ 0,44 V ± 0,04	—0,40 V + 0,05
$(CH_3)_4\overset{+}{N}ClO_4^-$	$M = ClO_4^-$	+ 2,40 V ± 0,05	—0,43 V
$(C_4H_9)_4\overset{+}{N}ClO_4^-$	$M = ClO_4^-$	+ 2,60 V ± 0,20	0,48 V ± 0,07
$C_6H_5CH_2\overset{+}{N}(Me)_3\,ClO_4^-$	$M = ClO_4^-$	+ 2,32 V ± 0,05	0,53 V ± 0,125

qui est réduit et non le cation. Un spectre de RPE réalisé en début d'électrolyse, en abaissant la température à — 90°C (solidification du milieu) donne un signal unique sans structure hyperfine, attribué au radical anion $SO_2^{-\cdot}$, dont la forme dimère $S_2O_4^{2-}$ a été identifiée par ses produits de décomposition (S et SO_2). En l'absence d'oxygène, et en milieu HCl 0,5 M $S_2O_4^{2-}$ est détruit selon la réaction



$$4\,H^+ + 2\,S_2O_4^{2-} \rightarrow S + 3\,SO_2 + 2\,H_2O.$$

Si l'on évapore le SO_2 sans précautions spéciales, on recueille une pâte cristalline brune qui présente deux points de fusion : 73 et 87°C. Elle est soluble dans H_2O, MeOH, EtOH, DMSO, et insoluble dans CH_3COCH_3, $C_6H_5CH_3$, C_6H_6, CS_2, $(C_2H_5)_2O$, et l'éther de pétrole. Le changement d'anion est confirmé par les données spectroscopiques du composé cathodique; en infrarouge, on note la disparition de la bande caractéristique de l'ion ClO_4^- à 1100 cm^{-1}, alors qu'en RMN, le spectre est identique à celui du sel d'ammonium initial.

2. ÉLECTROLYSE ANODIQUE. — Il est nécessaire d'appliquer une forte surtension (4 à 10 V), afin d'obtenir une densité de courant importante (10 mA/cm^2). Par spectrométrie RPE et dans les mêmes conditions que précédemment, on met en évidence les quatre raies caractéristiques du radical $ClO_4^{\cdot}$, dont la constante de couplage est de 18 Gs. On observe par ailleurs une décroissance de i en fonction du temps. Après passage d'une quantité d'électricité de 10 mF, on recueille, après évaporation du SO_2 sous atmosphère inerte, une huile brune très acide $n_D^{22} = 1{,}4013$ contenant du SO_3 et des ions Cl^-, dont les concentrations toutes choses égales par ailleurs, varient d'une mesure à l'autre. Ces composés proviennent vraisemblablement d'une oxydation complexe de SO_2 par un produit de

décomposition du radical. Les courbes $i = f(E)$ tracées en cours d'électrolyse, montrent l'existence d'une vague de réduction à — 0,2 V, dont la hauteur est proportionnelle à la quantité d'électricité et qui pourrait être due à la présence de Cl_2O_8, résultant de la dimérisation de $ClO_4^{\cdot}$.

La mise en évidence de deux réactions radicalaires limites, correspondant l'une à la réduction du solvant, et l'autre à l'oxydation de l'anion de l'électrolyte support, fait apparaître un domaine d'utilisation anodique très étendu. Cette propriété jointe au fait que le solvant SO_2 est un milieu particulièrement favorable aux réactions de type électrophile, nous permettent d'envisager pour la suite des recherches la possibilité de réaliser des électrosynthèses dans lesquelles le réactif électrophile serait produit par voie électrolytique.

(*) Séance du 5 juin 1972.

(1) LAGOWSKI, *The chemistry of non aqueous solvents*, III, Academic Press, 1970.

(2) JANDER, *Die Chemie in Wasserahnlichen Losungsmitteln*, Springer, Berlin, 1949.

(3) ELVING, MARKOWITZ et ROSENTHAL, *J. Phys. Chem.*, 65, 1961, p. 680.

(4) ELVING et SAKUMA, *Electrochimica Acta*, 10, 1965, p. 309.

(5) Le système de notations utilisé dans la présente Note, a été décrit par J. E. DUBOIS et P. C. LACAZE, *Anal. Chim. Acta*, 40, 1968, p. 77-91. Les symboles $(E^{N}_{C,Pt})^{i}_{Ag-AgCl}$ et $(E^{M}_{A,Pt})^{i}_{Ag-AgCl}$ signifient que l'on mesure le potentiel d'une électrode de platine (C : cathode ou A : anode) par rapport à la référence Ag-AgCl, pour la densité de courant i, et dans le cas où la solution contient l'espèce électroactive N ou M.

Université de Picardie,
Laboratoire d'Électrochimie organique,
33, *rue Saint-Leu,*
80000 *Amiens, Somme*
et
Université de Paris VII,
Laboratoire
de Chimie organique physique
Associé au C. N. R. S.,
1, *rue Guy-de-la-Brosse,*
75005 *Paris.*

PHYSIQUE DES MÉTAUX. — *Sur le sens physique de la méthode d'appréciation quantitative de l'anisotropie plastique.* Note (*) de MM. **Wojciech Truszkowski** et **Jan Jarominek**, présentée par M. Paul Bastien.

Les résultats des expériences sur le cuivre, le nickel et l'aluminium ont mis en évidence le sens physique du coefficient A_p dont la valeur, exprimant la proportion de l'anisotropie plastique, résulte de l'analyse de la figure des pôles qui traduit la variation du coefficient D_0 dans le plan de laminage. On a montré qu'à l'encontre des différences existant entre les figures polaires on parvient, par suite d'une analyse des mutations de D_0 dans n'importe quel plan du matériau, aux mêmes valeurs de A_p.

Dans les métaux monophasés, l'orientation préférentielle est le seul facteur qui influe d'une façon décisive sur l'anisotropie plastique. De même que la texture des métaux polycristallins trouve son expression quantitative nette, il paraît également possible d'évaluer quantitativement l'anisotropie plastique. Cette hypothèse nous a conduit à une vérification expérimentale de la méthode de calcul de la proportion de l'anisotropie au moyen du coefficient A_p, dont la formule a été proposée par Truszkowski et Król (1) :

(1) $$A_p = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (D_{0i} - D_{0m})^2}{n-1}} (1 - |D_{0m}|)^n,$$

où

(2) $$D_0 = \frac{R_0 - 1}{R_0 + 1},$$

D_{0m} étant la valeur moyenne. R_0 est le coefficient d'anisotropie, obtenu par la méthode d'extrapolation, jusqu'à la déformation nulle, des valeurs du coefficient de Lankford :

(3) $$R = \frac{\ln \frac{h_0}{h}}{\ln \frac{b_0}{b}},$$

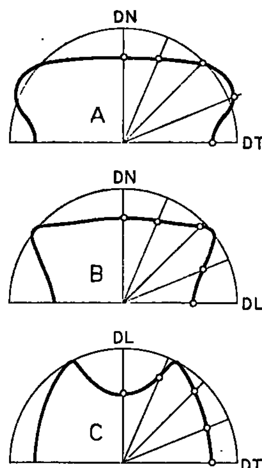
où h_0 et b_0 sont respectivement la largeur et l'épaisseur initiales de l'éprouvette, h et b les valeurs calculées pour des taux successifs de déformation par traction.

Les relations linéaires exprimant la proportion de l'anisotropie (A_p) et de la texture (T_c) en fonction du taux d'écrouissage, relatives au cuivre et au nickel (2), ont prouvé la validité du concept postulant la mesure de la directivité. Pour vérifier le sens physique du coefficient A_p, on a procédé par détermination de la valeur de ce coefficient à partir des figures polaires illustrant la variation du coefficient D_0 dans différents plans du matériau.

Si le coefficient A_p exprime formellement l'anisotropie des propriétés plastiques et se rapporte à tous les aspects de la directivité apparaissant

dans le volume entier du métal examiné, une analyse de la figure polaire du coefficient D_0, faite dans n'importe quel plan d'un bloc laminé, doit conduire chaque fois à la même valeur de A_p.

Les expériences ont été faites sur le cuivre, le nickel et l'aluminium laminés à chaud, ainsi qu'à titre complémentaire sur le même cuivre écroui de 30 % par laminage à froid. Pour examiner la variation de D_0, on a choisi trois plans perpendiculaires aux trois directions principales



Figures polaires du coefficient D_0 du cuivre laminé à froid.

d'un bloc-éprouvette laminé : direction de laminage, direction transversale et direction normale. Toutes les précautions nécessaires prises, une forte hétérogénéité sur la section du bloc d'aluminium nous a contraints à effectuer les mesures dans les trois plans C-1, C-2 et C-3, parallèles au plan de laminage, et à différentes distances de la surface du bloc. On a prélevé dans les métaux soumis à l'examen des plaques de 6 mm d'épaisseur dont les surfaces ont été respectivement perpendiculaires à la direction de laminage (A) et au sens transversal (B) et parallèles au plan de laminage (C). Dans chaque plaque, on a découpé deux éprouvettes destinées à l'examen de l'anisotropic sous des angles de 0, 22,5, 45, 67,5 et 90°, par rapport à la direction normale dans le cas de la première et de la deuxième série (A et B) et par rapport au sens de laminage dans le cas de la troisième série (C). Les mesures des déformations au cours de la traction des éprouvettes ont fourni des données permettant de calculer le coefficient R d'après la formule (3) tant pour la zone de l'allongement uniforme que pour celle de la striction. L'extrapolation jusqu'à la déformation nulle a permis de déterminer les valeurs de R_0 et, en utilisant la formule (2), les valeurs respectives de D_0. Une analyse de la figure polaire du coefficient D_0, pour les trois plans dans chaque métal examiné, a permis

TABLEAU

Valeurs du coefficient A_p

Matériau	Plan	A_p
Cuivre laminé à chaud	A	0,0171
	B	0,0184
	C	0,0186
» » à froid	A	0,0992
	B	0,0995
	C	0,0997
Nickel laminé à chaud	A	0,0240
	B	0,0235
	C	0,0236
Aluminium laminé à chaud	A	0,1367
	B	0,1373
	C-1	0,1115
	C-2	0,0170
	C-3	0,0413

le calcul du coefficient A_p selon la méthode précisément décrite dans un de nos précédents travaux ([2]).

La figure montre, à titre d'exemple, les figures polaires de D_0 pour le cas du cuivre laminé à froid. Comme on pouvait s'y attendre, elles diffèrent par la forme et les dimensions. Les résultats du calcul sont rassemblés dans le tableau. On y note un accord parfait des valeurs de A_p obtenues pour le même métal; les différences peu sensibles s'expliquent bien par l'erreur expérimentale. Seulement dans le cas d'aluminium, pour lequel on avait constaté une hétérogénéité notable de l'anisotropie sur l'épaisseur du bloc, une concordance parfaite n'a été obtenue — conformément d'ailleurs à nos prévisions — qu'entre les valeurs de A_p correspondant aux plans parallèles au sens normal (A et B).

La constatation d'un bon accord entre les valeurs du coefficient A_p calculé pour les trois plans réciproquement perpendiculaires dans un bloc de métal va fortement à l'appui de l'hypothèse d'une détermination quantitative de l'anisotropie plastique. Comme la méthode de l'évaluation du coefficient A_p repose sur l'analyse de la figure des pôles du coefficient d'anisotropie équivalent à la directivité dans le volume entier du matériau, la valeur de A_p doit être indépendante du plan pour lequel elle a été déterminée.

(*) Séance du 5 juin 1972.

(1) W. Truszkowski et J. Król, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 807.

(2) W. Truszkowski et J. Król, *Mém. Scient. Rev. Métal.*, 67, 1970, p. 201.

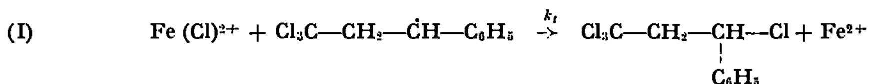
Académie Polonaise des Sciences,
Institut de Recherches métallurgiques,
Ul Reymonta 25, *Cracovie,*
Pologne.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude de la télomérisation du styrène et des halogénométhanes par catalyse Redox.* Note (*) de MM. **Yves Pietrasanta** et **Gérard Rigal**, présentée par M. Georges Champetier.

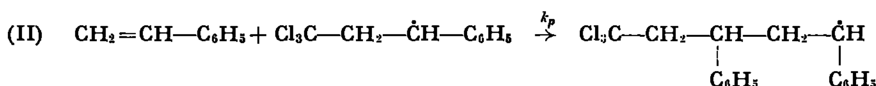
La télomérisation, par catalyse Redox, du styrène avec le tétrachlorure et le tétrabromure de carbone, le chloroforme, le bromoforme, conduit surtout aux télomères d'ordre 1, 2 et 3; avec le chlorure et le bromure de méthylène, on obtient le diphényl-1.3 butène-1. L'influence du rapport de monomère au télogène est étudiée. La détermination des constantes de transfert donne une échelle de réactivité des halogénométhanes.

Nous effectuons la télomérisation du styrène par les halogénométhanes en présence du catalyseur Redox mis au point par Asscher et Vofsi ([1]). L'interprétation du mécanisme de la réaction avec le tétrachlorure de carbone ([2]), fait intervenir l'initiation par le radical $\cdot CCl_3$ et la terminaison par le chlore, transféré par un complexe du type $Fe(Cl)^{2+}$ avec l'amine et le solvant.

Il y a compétition entre les réactions de terminaison (I) et de propagation de la chaîne (II) :



(I) $$Fe(Cl)^{2+} + Cl_3C—CH_2—\dot{C}H—C_6H_5 \xrightarrow{k_t} Cl_3C—CH_2—CH(C_6H_5)—Cl + Fe^{2+}$$

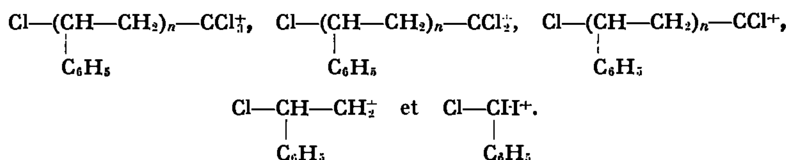


(II) $$CH_2{=}CH—C_6H_5 + Cl_3C—CH_2—\dot{C}H—C_6H_5 \xrightarrow{k_p} Cl_3C—CH_2—CH(C_6H_5)—CH_2—\dot{C}H(C_6H_5)$$

Il sera intéressant d'étudier le rapport $C = k_t/k_p$ (constante de transfert), en fonction des télogènes et du rapport molaire r = (taxogène)/(télogène) pour le catalyseur et le monomère considérés.

Les réactions ont été effectuées à 110°C dans les conditions d'Asscher et Vofsi ([3]).

Les télomères chlorés ont été étudiés et séparés par distillation moléculaire. A partir du styrène et du tétrachlorure de carbone, on obtient trois produits : **1** ($É_{0,01}$ 80°C), préparé aussi dans d'autres conditions [([4]), ([5])]; **2** ($É_{0,002}$ 136°C) et **3** ($É_{0,001}$ 150°C). Il s'agit respectivement des télomères d'ordre n = 1, 2 et 3. La C. P. V. montre que l'on a 70 % de produit **1**, 27 % de **2** et de 2 % de **3**. Dans ces produits, le radical $\cdot CCl_3$ s'est fixé sur le méthylène. En effet, en spectrométrie de masse, le pic moléculaire est bien caractéristique d'un composé contenant quatre chlores ([6]) et on observe les coupures



$$Cl—(CH(C_6H_5)—CH_2)_n—CCl_3^+,\quad Cl—(CH(C_6H_5)—CH_2)_n—CCl_2^+,\quad Cl—(CH(C_6H_5)—CH_2)_n—CCl^+,$$

$$Cl—CH(C_6H_5)—CH_2^+ \quad \text{et} \quad Cl—CH^+(C_6H_5).$$

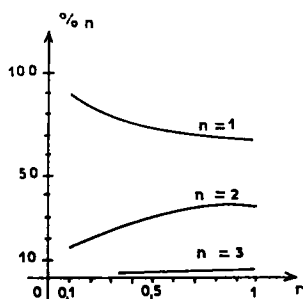


Fig. 1

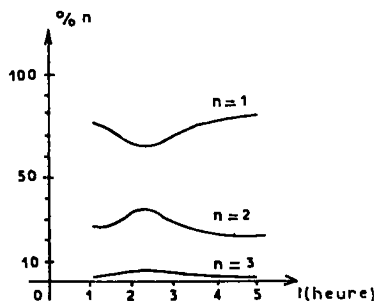


Fig. 2

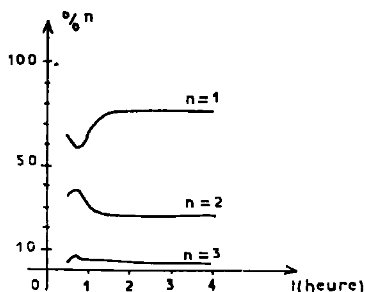


Fig. 3

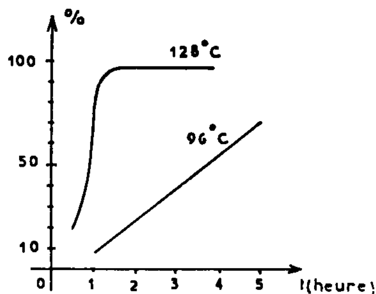


Fig. 4

Fig. 1. — Influence de *r* sur le pourcentage des télomères formés.

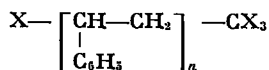
Fig. 2. — Évolution du pourcentage de télomères au cours du temps à 96°C.

Fig. 3. — Évolution du pourcentage de télomères au cours du temps à 128°C.

Fig. 4. — Variation du rendement en fonction du temps.

Avec le chloroforme on obtient les produits **4** ($É_{0,001}$ 86°C), **5** ($É_{0,002}$ 124°C), **6** ($É_{0,001}$ 145°C) et le mélange des télomères **6** et **7** ($É_{0,001}$ 180°C) dans les proportions respectives de 80, 17, 2 et 1 %.

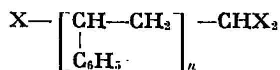
La réaction avec le chlorure de méthylène ne conduit pas aux télomères attendus, mais au diphényl-1.3 butène-1 **8** ainsi que le montrent les spectres infrarouge [7], de RMN et de masse.



$$X-\left[\begin{array}{l}CH-CH_2\\ |\\ C_6H_5\end{array}\right]_n-CX_3$$

X = Cl : **1** : $n = 1$; **2** : $n = 2$; **3** : $n = 3$

X = Br : **9** : $n = 1$; **10** : $n = 2$



$$X-\left[\begin{array}{l}CH-CH_2\\ |\\ C_6H_5\end{array}\right]_n-CHX_2$$

4 : $n = 1$; **5** : $n = 2$; **6** : $n = 3$; **7** : $n = 4$; **11** : $n = 1$

La télomérisation du styrène par le tétrabromure de carbone conduit à un produit **9** déjà identifié [(8), (9)]. Nous observons également la présence du télomère **10** que nous n'avons pu isoler à cause de son instabilité. Avec le bromoforme, on obtient le télomère **11**. Enfin, le bromure de méthylène conduit au produit **8**.

Dans le cas de la réaction du styrène sur le tétrachlorure de carbone, nous étudions l'influence du tiers solvant, du rapport r ainsi que la cinétique de la réaction.

La quantité de tiers solvant n'est pas significative, cependant, en milieu peu dilué, on observe la formation prépondérante du composé de monoaddition.

Nous savons par contre, que le rapport $r = (\text{styrène})/(CCl_4)$ est un paramètre significatif (10). Les résultats sont représentés sur la figure 1.

Nous avons étudié la cinétique de la réaction à 96 et 128°C et montré l'évolution des pourcentages des produits en fonction du temps (*fig.* 2 et 3) et celle du rendement de la réaction (*fig.* 4). Celle-ci est terminée au bout de 1 h 30 mn à 128°C (Rdt 95 %) alors qu'elle commence à peine lorsqu'on opère à 96°C.

De plus, nous avons calculé les constantes de transfert par la méthode de David et Gosselain (11). A 96°C, les constantes de transfert C_1 et C_2 relatives respectivement aux télomères d'ordre $n = 1$ et 2 ont pour valeurs 2,1 et 18,5, tandis qu'à 128°C elles ont pour valeurs 1,3 et 10,9. L'énergie d'activation relative à C_1 est égale à $-4{,}4\ \text{kcal.mole}^{-1}$ et celle relative à C_2 est égale à $-4{,}8\ \text{kcal.mole}^{-1}$. A 96 et 128°C, les rapports des coefficients préexponentiels sont $(A_t/A_p)_1 = 0{,}5.10^{-3}$ et $(A_t/A_p)_2 = 0{,}26.10^{-2}$. Ces résultats permettent de prévoir le pourcentage des divers télomères à une température donnée.

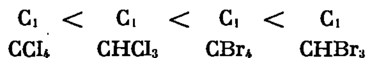
Dans les mêmes conditions, nous avons évalué les coefficients cinétiques pour les autres halogénométhanes (*cf.* tableau)

TABLEAU

Télogène	Température (°C)	C_1	$E_1 = E_{t^1} - E_{p^1}$ (kcal.mole^{-1})	$[A_t/A_p]_1$
$CHCl_3$	96	(*)	–	–
	128	3,7		
CBr_4	96	10,2	–7,7	$0{,}26.10^{-3}$
	128	4,4		0,26 »
$CHBr_3$	96	14	–6,9	1,1 »
	128	6,6		1,1 »

(*) La réaction n'a pas lieu.

Nous pouvons donc définir avec le styrène une échelle de réactivité des divers télogènes pour la formation des télomères d'ordre $n = 1$. A 128°C, on a



$$\underset{CCl_4}{C_1} < \underset{CHCl_3}{C_1} < \underset{CBr_4}{C_1} < \underset{CHBr_3}{C_1}$$

(*) Séance du 5 juin 1972.

(1) M. Asscher, *Thèse* (Weizmann Institute, Rehovoth), 1967.

(2) M. Asscher et D. Vofsi, *J. Chem. Soc.*, 1968, p. 947.

(3) M. Asscher et D. Vofsi, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 1887.

(4) H. Goldwhite, M. S. Gibson et C. Harris, *Tetrahedron*, 20, 1964, 1949.

(5) E. C. Ladd et L. Y. Kiley, *C. A.*, 47, 1953, 6440 *h*.

(6) K. Biemann, *Mass Spectrometry, Organic chemical Application*, Mc Graw Hill, 1962.

(7) F. R. Mayo, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 1289.

(8) G. Rabilloud et P. Traynard, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 334.

(9) M. S. Kharash, E. V. Jensen et W. H. Ury, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 1100.

(10) C. Walling, *Free Radicals in Solution*, K. Wiley, New York, 1957.

(11) C. David et P. A. Gosselain, *Tetrahedron*, 18, 1962, p. 639.

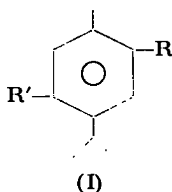
Laboratoire de Chimie appliquée,
École Nationale Supérieure de Chimie,
8, rue École Normale,
34075 Montpellier-Cedex,
Hérault.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Synthèse et polymérisation de dérivés vinyliques du paracymène.* Note (*) de MM. **Robert Lalande, Jean-Pierre Pillion**, Mmes **Francine Flies** et **Jeanine Roux**, présentée par M. Henri Normant.

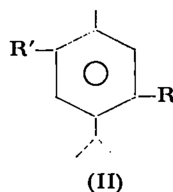
Les vinyl-2 et vinyl-3 paracymènes et certains de leurs dérivés sont polymérisés avec le chlorure d'aluminium ou le persulfate de potassium; la polymérisation est plus facile pour les dérivés en 2 et la présence d'un atome de brome ou d'un groupe méthoxy en para de la fonction vinylique favorise la polymérisation.

Parmi les dérivés vinyliques du paracymène, seul le vinyl-2 paracymène a été polymérisé par le peroxyde de benzoyle (1).

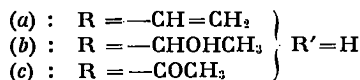
Nous avons effectué une série d'essais de polymérisation en vue de comparer la facilité de polymérisation des isomères vinyliques en position 2 et 3 et d'étudier l'influence d'une substitution en para de cette fonction. Seuls seront rapportés ici les résultats des tentatives en présence de chlorure d'aluminium et de persulfate de potassium.

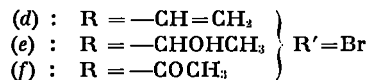


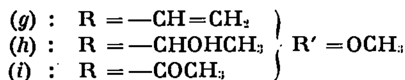
(I)



(II)


(*a*) : R = —CH=CH$_2$
(*b*) : R = —CHOHCH$_3$ } R′=H
(*c*) : R = —COCH$_3$


(*d*) : R = —CH=CH$_2$
(*e*) : R = —CHOHCH$_3$ } R′=Br
(*f*) : R = —COCH$_3$


(*g*) : R = —CH=CH$_2$
(*h*) : R = —CHOHCH$_3$ } R′ =OCH$_3$
(*i*) : R = —COCH$_3$

Les vinyl-2 (I *a*) et vinyl-3 (II *a*) paracymènes sont préparés par déshydratation en présence de KHSO$_4$ des alcools (I *b*) ou (II *b*), eux-mêmes obtenus par réduction (LiAlH$_4$ ou hydrogénation catalytique) des acétylparacymènes correspondants (I *c*) ou (II *c*) (2).

Par la même suite de réactions on obtient :

— les vinyl-2 bromo-5 (I *d*) et vinyl-3 bromo-6 (II *d*) paracymènes à partir respectivement des alcools (I *e*) ou (II *e*), eux-mêmes provenant des acétylbromoparacymènes correspondants (I *f*) ou (II *f*) (3);

— les vinyl-2 méthoxy-5 (I *g*) et vinyl-3 méthoxy-6 (II *g*) paracymènes à partir des acétylméthoxyparacymènes (I *i*) (2) ou (II *i*) [(4), (5)], par l'intermédiaire des alcools (I *h*) ou (II *h*).

TABLEAU I

Monomère	Catalyseur	Température de réaction (°C)	Durée (h)	Rdt (%)
(I *a*)..........	$AlCl_3$	20	24	16
	$K_2S_2O_8$	90	2	80
(II *a*).........	$AlCl_3$	20	24	12
	$K_2S_2O_8$	90	4	5
(I *d*)..........	$K_2S_2O_8$	90	2	96
(II *d*).........	$K_2S_2O_8$	90	2	50
(I *g*)..........	$AlCl_3$	20	10	40
	$K_2S_2O_8$	90	2	80
(II *g*).........	$AlCl_3$	20	10	38
	$K_2S_2O_8$	90	2	62

Les résultats des essais de polymérisation sont rassemblés dans le tableau I.

Les polymérisations à partir de $AlCl_3$ (0,1 g) sont réalisées sur 5 g de monomère en solution dans 20 cm³ de *n*-heptane. Les polymérisations par $K_2S_2O_8$ (0,05 g) sont effectuées à partir de 5 g de monomère en émulsion dans l'eau (10 cm³), en présence de sulfate de sodium et de lauryle (0,25 g).

Les masses moléculaires des polymères, déterminées dans le benzène à l'aide d'un osmomètre « Mechrolab » modèle 301 A, varient entre 1000 et 5 000.

TABLEAU II

	É ou F (°C)	n_D^{20}	d_4^{20}	Calculé % C	H	O	Br	Trouvé % C	H	O	Br
(I*a*)..	$99/_{15}$	1,5260	0,8921	90,00	10,00	–	–	90,06	10,02	–	–
(II*a*).	$48/_{0,3}$	1,5270	0,8966	90,00	10,00	–	–	90,09	10,02	–	–
(I*b*)..	$98/_{0,4}$	1,5160	0,9690	80,90	10,11	8,99	–	80,64	9,97	9,36	–
(II*b*).	$80/_{0,3}$	1,5166	0,9686	80,90	10,11	8,99	–	81,12	10,14	9,23	–
(I*d*)..	$78/_{0,4}$	1,5658	1,2342	60,25	6,28	–	33,47	60,27	6,52	–	33,39
(II*d*).	$82/_{0,7}$	1,5674	1,2384	60,25	6,28	–	33,47	60,22	6,39	–	33,29
(I*e*)..	85	–	–	56,03	6,61	6,23	31,13	56,07	6,63	6,30	31,22
(II*e*).	81	–	–	56,03	6,61	6,23	31,13	56,04	6,77	6,16	31,11
(*) ..	$72/_{0,1}$	1,5403	0,9550	82,04	9,54	8,42	–	81,70	9,58	8,35	–
(II*g*).	$73/_{0,2}$	1,5391	0,9560	82,04	9,54	8,42	–	82,08	9,56	8,55	–
(I*h*)..	53	–	–	74,94	9,68	15,38	–	75,00	9,71	15,50	–
(II*h*).	31	–	–	74,94	9,68	15,38	–	74,99	9,49	15,48	–

(*) (I*g*) [6].

L'examen du tableau I montre que :

— la polymérisation est beaucoup plus difficile pour les dérivés vinyliques en position 3. Ceci peut s'expliquer par la gêne apportée par le substituant isopropyle en ortho de cette fonction;

— l'introduction d'un atome de brome ou d'un groupe méthoxy en para de la fonction vinylique confère à celle-ci une plus grande réactivité, notamment lorsqu'elle est située en 3.

(*) Séance du 5 juin 1972.

(1) W. STRUBELL et H. BAUMGARTEL, *J. Prakt. Chem.*, 17, 1962, p. 326.
(2) R. LALANDE et J. P. PILLION, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2116.
(3) R. LALANDE, J. P. PILLION et D. MATHÉ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 397.
(4) R. ROYER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1953, p. 412.
(5) M. T. BOGERT et GOLDSTEIN, *American Perfurmer and Essentiel Oil Review*, 23, p. 525.
(6) R. QUELET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1940, p. 214.

École Nationale Supérieure de Chimie,
Chimie appliquée,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33400 *Talence, Gironde.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Dosage par activation de faibles teneurs en tantale dans le cérium.* Note (*) de MM. Jean-Claude Rouchaud et Gilles Revel, présentée par M. Georges Chaudron.

Après irradiation neutronique le tantale est séparé du cérium par chromatographie sur résine échangeuse de cations en milieu tartrique. La radioactivité du tantale est mesurée par spectrométrie γ. Pour une irradiation de 7 jours dans un flux de 3.10^{12} n.cm^{-2}.s^{-1} la limite de détection obtenue est de 0,0002 μg/g.

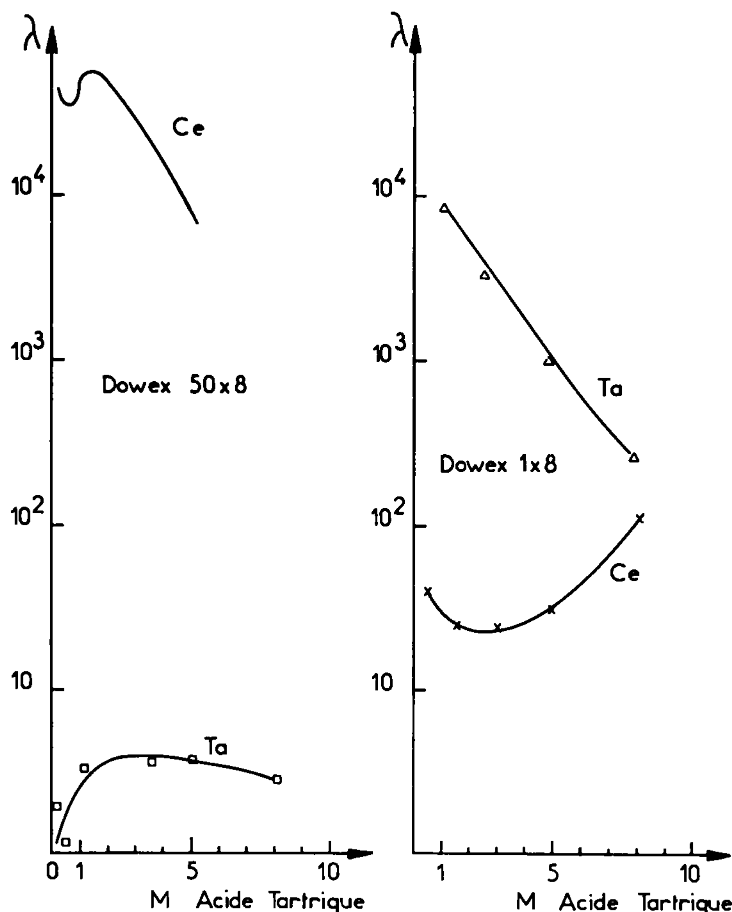
Les métaux des terres rares sont généralement fondus dans des creusets réalisés en un métal réfractaire : molybdène, tantale, tungstène, etc. [1]. Parmi ces métaux, le tantale présente l'avantage de pouvoir être façonné commodément à froid, aussi l'avons-nous choisi pour chauffer des échantillons de cérium 99,5 % jusqu'à des températures voisines de 850°C. Après refroidissement, le cérium adhère fortement au creuset et il est indispensable de pouvoir contrôler la pollution en tantale. Ce dosage étant difficilement réalisable, de façon sensible, par les méthodes classiques, nous avons étudié une méthode de dosage par activation neutronique.

Après 7 jours d'irradiation dans un flux de neutrons de 3.10^{12} cm^{-2}.s^{-1}, 1 g de cérium acquiert une radioactivité voisine de 150 mCi principalement due à la formation du ^{141}Ce* ($T_{1/2}$ = 33 jours) et du ^{143}Ce* ($T_{1/2}$ = 33 h). La radioactivité due à la présence de faibles teneurs en tantale ne peut être mesurée qu'après séparation chimique et les manipulations doivent être faites derrière un écran de protection contre les rayonnements ionisants émis par le cérium.

Dans ces conditions, la chromatographie sur colonne échangeuse d'ions semble une méthode de séparations chimiques particulièrement indiquée car elle permet de fixer quantitativement les éléments présents à l'état de trace dans un petit volume. Il est ainsi possible d'utiliser une protection très localisée, et donc peu gênante pour les manipulations.

Les premiers essais effectués sur résine « Dowex 50×8 » en milieu HNO_3-H_2O_2 qui complexent habituellement le tantale [2], et sur un échangeur minéral le pentaoxyde d'antimoine hydraté [3] en milieu HCl 12 M, n'ont pas conduit à des séparations quantitatives. Ce comportement anormal est dû à la présence du cérium. Nous supposons que cet élément détruit partiellement les complexes formés avec le tantale. Les complexes tartrique du TaV étant particulièrement stables [4], nous avons étudié les coefficients de partage du tantale et du cérium sur résines « Dowex 1×8 » et « Dowex 50×8 » en milieu nitrique-tartrique. La présence d'acide nitrique est nécessaire à la mise en solution du cérium. Les courbes de la figure montrent la variation de ces coefficients en fonction de la molarité en acide tartrique. Pour ces expériences, la molarité en acide nitrique a été fixée à 0,3 M.

Les mesures de rendement de séparation effectuées sur colonne ont corroboré ces résultats. Nous avons ainsi pu définir les conditions pratiques du dosage. Les échantillons et les étalons contenant une masse connue de tantale sont irradiés dans le réacteur EL_3 du Centre nucléaire



Variation des coefficients de partage du cérium et du tantale sur résines « Dowex 1 × 8 » et « Dowex 50 × 8 » en fonction de la molarité en acide tartrique.

de Saclay. Le cérium étant particulièrement sensible à l'oxydation, les échantillons à analyser sont placés dans une ampoule scellée en quartz sous un vide de 10^{-3} Torr. Après irradiation, le cérium est décapé, pesé et mis en solution dans un mélange acide nitrique 0,3 M-tartrique 0,5 M. La solution est introduite au sommet d'une colonne de 1 cm de diamètre contenant environ 4 g de résine « Dowex 50×8 ». Cette colonne est située au centre d'un cylindre de plomb ayant 10 cm de diamètre et 15 cm de hauteur. La résine est ensuite lavée par 80 cm^3 d'acide tartrique 0,5 M.

Dans ces conditions, le cérium est fortement retenu sur la colonne. Le tantale accompagné du zirconium, du thorium et du hafnium éventuellement présents dans nos échantillons, est totalement contenu dans l'éluat. Nous l'en extrayons par la méthylisobutyl-cétone. La radioactivité est enfin mesurée à l'aide d'un détecteur NaI (Tl) relié à un sélecteur d'amplitude d'impulsions et comparée à celle des étalons.

La limite de détection obtenue est de 0,0002 μg. Cette limite doit être suffisante pour nous permettre de juger des risques de pollution du cérium par le tantale au cours de nos traitements de fusion.

(*) Séance du 29 mai 1972.

(1) F. H. Spedding et A. H. Daane, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2783; C. Madej, *Thèse de Docteur-Ingénieur*, Lyon, 27 avril 1970.

(2) M. Fedoroff, *Ann. Chim.*, 6, 1971, p. 159.

(3) F. Girardi, R. Pietra et E. Sabbioni, *J. Radioanal. Chem.*, 5, 1970, p. 141.

(4) G. Charlot, *Les réactions chimiques en solution*, Masson, Paris, 1969.

Centre d'Études de Chimie métallurgique,
15, *rue Georges-Urbain,*
94400 *Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Équilibres divariants entre les hydrates et la vapeur d'eau; Formulation par les éléments de structure.* Note (*) de

MM. Michel Soustelle, Jean-Jacques Gardet et Bernard Guilhot, présentée par M. Georges Champetier.

Les équilibres divariants entre les hydrates et la vapeur d'eau sont étudiés à l'aide d'un modèle de non-stœchiométrie des hydrates et formulés au moyen des éléments de structure. Les isothermes obtenues dépendent de la plus ou moins grande mobilité des molécules d'eau et de leur éventuelle association.

Dans une Note précédente [1], nous avions abordé l'étude des équilibres divariants entre les hydrates et la vapeur d'eau par des modèles de solutions solides. En fait, ces modèles présentent plusieurs inconvénients.

1° Les deux types de solutions solides préconisés : solution d'insertion de l'eau dans le solide et solution de substitution d'une forme hydratée dans une autre, apparaissent comme des cas complètement différents n'ayant aucune relation. De plus, ces modèles ne permettent pas de rendre compte du comportement des molécules d'eau et en particulier de l'importance des forces auxquelles elles sont soumises sur ce comportement.

2° Il s'est avéré, en pratique, extrêmement délicat, dans le cas des solutions de substitution, de caractériser les deux hydrates définis, surtout si le domaine de miscibilité n'était pas complet.

3° Lors de l'étude cinétique des réactions, la formulation par les solutions solides qui n'individualise pas les espèces se prête mal à l'écriture des mécanismes.

Nous nous proposons d'étudier ces équilibres divariants par des modèles d'hydrates non stœchiométriques. Suivant une suggestion de J. Besson [2], les équilibres seront écrits sous formes quasi-chimique au moyen des symboles des éléments de structure.

Aborder le problème sous cet aspect présente quelques difficultés pour la généralité de la formulation des équilibres. En effet, les hydrates sont des solides comportant au moins trois constituants : l'anion, le cation, et l'eau. Dans le cas où le sel admet des hydrates successifs, les molécules d'eau ne sont pas toutes équivalentes. Pour simplifier, nous considérerons un hydrate comme un composé binaire dont l'un des constituants est l'eau concernée par l'équilibre étudié et l'autre le squelette du sel en y incluant éventuellement les molécules d'eau des hydrates inférieurs non mises en jeu dans l'équilibre divariant.

Ce squelette aura donc pour formule : S, $n\ H_2O$. Dans l'étude des courbes isothermes, nous pourrons faire abstraction des défauts ponctuels du squelette dont le nombre et la nature resteront constants. Nous n'envisagerons que les éléments de structure relatifs à l'eau et nous distinguerons :

a. Les molécules d'eau en position normale dans le réseau, notées $\langle H_2O \rangle$ ou $\langle H_2O \rangle_q$ si ces éléments sont associés q à q.

b. Les molécules d'eau en position interstitielle, notées (H_2O) ou $(H_2O)_q$.

c. Les lacunes d'eau du réseau, notées $\langle\ \ \rangle$ ou $\langle\ \ \rangle_q$.

d. Les positions interstitielles libres, notées $(\ \ )$ ou $(\ \ )_q$.

e. Les molécules d'eau non localisées, mobiles à l'intérieur du solide, notées $\langle\langle H_2O \rangle\rangle$ ou $\langle\langle H_2O \rangle\rangle_q$.

Nous ne considérerons que le défaut prédominant qui ne sera jamais l'échange entre une molécule d'eau et une molécule du squelette. Nous

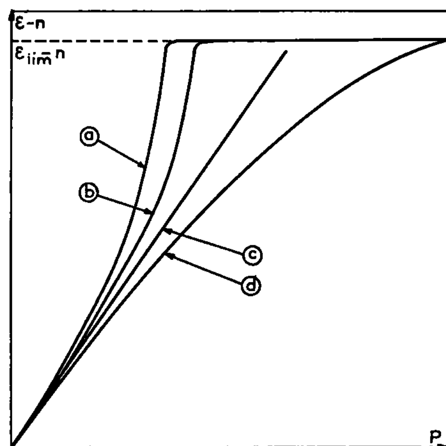


Fig. 1

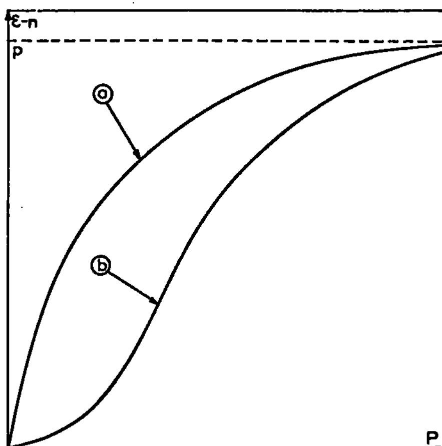


Fig. 2

envisagerons deux cas limites suivant que l'eau de l'hydrate est mobile ou localisée. ε désignera le nombre total de moles d'eau retenues par le solide par mole de squelette.

1. Les hydrates a molécules d'eau mobiles. — Les molécules d'eau sont libres de se déplacer, dans certaines limites, à l'intérieur du solide sous l'effet de l'énergie thermique. On peut donc considérer qu'elles n'occupent pas des positions cristallographiques définies. Nous formulerons le modèle par l'équilibre



$$(I) \qquad q[H_2O] \rightleftharpoons \langle\langle H_2O \rangle\rangle_q.$$

Si γ_2 est le coefficient d'activité de l'eau dans le solide et K_1 la constante de l'équilibre (I), il vient pour l'isotherme :

$$(1) \qquad \varepsilon - n = \frac{q\,P^q}{K_1\,\gamma_2 - P^q}.$$

La figure 1 *a* donne la forme de cette isotherme lorsque $q = 1$ avec γ_2 constant; si on augmente q, on obtient la courbe 1 *b* et on tend vers la droite 1 *c* qui peut être obtenue directement en considérant l'eau comme

formant une masse condensée dans le solide et obéissant à une équation d'état analogue à celle des gaz parfaits. Si cette équation d'état est plus complexe, la droite se déforme et par exemple, une forme de Van der Waals conduit à la courbe 1 *d*; la concavité est changée de sens.

On conçoit que le cas où γ_2 est constant est un cas limite car il signifie que les molécules d'eau peuvent se déplacer dans tout le solide sans être gêné par les autres particules du réseau.

Revenons à l'isotherme (1) avec $q = 1$; on peut compliquer l'expression de γ_2. Compliquer le modèle de solution revient à restreindre la mobilité de l'eau, c'est-à-dire à localiser partiellement cette eau en limitant son nombre de degrés de liberté et l'amplitude de ses déplacements. On montre par exemple qu'en prenant un modèle de solution régulière, on peut inverser la courbure à l'origine de l'isotherme (2).

2. Les hydrates a molécules d'eau localisées. — Nous pouvons distinguer deux types d'hydrates :

a. Les hydrates sous-stœchiométriques pour lesquels l'équilibre s'écrit



$$\text{(II)} \qquad \langle H_2O \rangle_q \rightleftharpoons q\,[H_2O] + \langle\ \rangle_q.$$

b. Les hydrates sur-stœchiométriques avec l'équilibre



$$\text{(II } bis\text{)} \qquad (H_2O)_q \rightleftharpoons q\,[H_2O] + (\ )_q.$$

Si γ_1 et γ_2 désignent respectivement les coefficients d'activité des éléments de structure vides et occupés par l'eau et p la valeur maximale de $\varepsilon - n$, c'est-à-dire lorsque tous les sites sont occupés, les deux équilibres (II) et (II *bis*) conduisent à la même isotherme :

$$\text{(2)} \qquad \varepsilon - n = \frac{\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\, p\, P^q}{K_2 + \frac{\gamma_1}{\gamma_2} P^q}.$$

Ainsi une zone de divariance à molécules d'eau localisées peut se concevoir par l'un ou l'autre modèle : sous-stœchiométrie d'un hydrate à $n + p$ molécules d'eau ou sur-stœchiométrie d'un hydrate à n molécules d'eau.

Remarque. — Le modèle des solutions solides de substitution (1) conduit à l'isotherme (2) avec $p = q$; ceci provient du fait que l'écriture de l'équilibre en solution solide est en fait une écriture en unité de construction (4) avec $p = q$.

Si le rapport γ_1/γ_2 est constant, les figures 2 *a* et 2 *b* donnent respectivement la forme des isothermes pour $q \leq 1$ et $q > 1$. On peut ainsi passer de façon continue de l'isotherme (1) à l'isotherme (2) caractéristique de l'eau localisée. On peut également passer de la courbe 2 *a* à la courbe 2 *b* avec $q = 1$ en compliquant le modèle de solution par le rapport γ_1/γ_2. Lorsque les interactions entre l'eau et le squelette sont très fortes, on obtient un hydrate monovariant; ce cas apparaît alors comme une limite de la divariance.

Conclusion. — Les modèles d'hydrates non stœchiométriques rendent compte des différentes formes d'isothermes susceptibles de se rencontrer dans l'étude des équilibres divariants entre un hydrate et la vapeur d'eau. Ces modèles contiennent comme cas particulier les modèles de solutions solides et montrent qu'il y a continuité entre les différents types de molécules d'eau à l'intérieur du solide. Il est évident que de tels équilibres peuvent se généraliser pour n'importe quel système gaz-solide.

(*) Séance du 24 mai 1972.

(1) M. Soustelle, J.-J. Gardet et B. Guilhot, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 212; M. Soustelle, B. Guilhot, J.-J. Gardet, Mme G. Watelle-Marion et J.-C. Mutin, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

(2) J. Besson, Communication privée.

(3) M. Soustelle, J.-J. Gardet et B. Guilhot, *Séminaire de Chimie à l'état solide*, Paris, janvier 1971 (à paraître).

(4) F. A. Kröger, *The chemistry of imperfect crystals*, North Holland Publishing Co., Amsterdam, 1964.

Laboratoire de Cinétique hétérogène,
Département de Chimie,
École Nationale Supérieure des Mines,
158 *bis, cours Fauriel,*
42100 *Saint-Étienne,*
Loire.

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude des sels de thallium III : le sulfate acide* $HTl^{III}(SO_4)_2.4\,H_2O$. Note (*) de M. **Joseph Tudo**, Mme **Michèle Tudo** et M. **Bernard Jolibois**, présentée par M. Georges Champetier.

L'évolution thermique du sulfate acide $HTl^{III}(SO_4)_2.4\,H_2O$ a permis de mettre en évidence et de caractériser pour la première fois le sulfate acide $HTl^{III}(SO_4)_2.H_2O$ et le sulfate $Tl_2(SO_4)_3$.

La solution d'oxyde de thallium III dans l'acide sulfurique 20 N, chauffée jusqu'à apparition d'un film cristallin, laisse déposer des cristaux blancs qui sont lavés à l'acétone : il s'agit du sulfate acide $H_2SO_4.Tl_2^{III}(SO_4)_3.8\,H_2O$ ou $HTl^{III}(SO_4)_2.4\,H_2O$ déjà préparé [1]. Son spectre de diffraction des rayons X (tableau I) permet de le caractériser et de le situer dans la série $HM^{III}(SO_4)_2.4\,H_2O$.

TABLEAU I

d (Å)	I	*d* (Å)	I	*d* (Å)	I
9,229	F	2,753	f	2,076	m
8,860	tf	2,732	F	2,048	m
5,288	f	2,653	tf	1,944	f
5,039	f	2,635	f	1,889	m
4,968	tf	2,618	f	1,855	m
4,831	TF	2,591	m	1,849	m
4,601	f	2,513	mF	1,818	mF
4.419	F	2,481	m	1,804	m
4,282	TF	2,454	tf	1,771	mF
4,109	m	2,428	mF	1,752	m
3,643	mF	2,414	mF	1,720	m
3,536	tf	2,360	m	1,679	f
3,517	tf	2,334	mF	1,647	f
3,393	mF	2,303	tf	1,609	m
3,330	F	2,290	tf	1,586	m
3,175	mF	2,137	mF	1,573	f
2,860	mF	2,090	m	1,555	f

L'étude de l'évolution thermique du tétrahydrate, sous oxygène sec (*voir* courbe d'ATG) permet de mettre en évidence deux composés nouveaux aux paliers BC et EF, avant d'atteindre en G le sulfate double $Tl^{I}Tl^{III}(SO_4)_2$. Ce dernier conduit à 540°C au sulfate de thallium I, après passage par le sulfate $Tl_3^{I}Tl^{III}(SO_4)_3$ difficilement décelable comme nous l'avons précédemment indiqué [2].

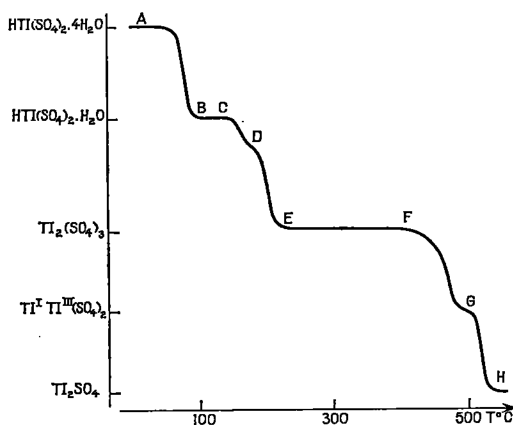
Étude du produit isolé entre 100 et 140°C (palier BC). — Il correspond au sulfate acide $HTl^{III}(SO_4)_2.H_2O$ non encore signalé. L'étude cristallographique le place dans la famille des aluns anhydres du type $M^{I}Tl^{III}(SO_4)_2$ avec M = K, Rb et NH_4 (3). Les paramètres sont :

$$a_r = 8{,}56 \mp 0{,}02\ \text{Å}, \qquad \alpha = 33^\circ 9'$$

pour la maille rhomboédrique, et

$$a_h = 4{,}88 \mp 0{,}01\ \text{Å}, \qquad c = 24{,}26 \mp 0{,}05\ \text{Å}$$

pour la maille hexagonale correspondante.



Cette analogie et les premiers résultats de l'étude infrarouge actuellement en cours, nous font penser qu'il est plus logique d'écrire ce sulfate sous la forme $(H_3O)\,Tl^{III}(SO_4)_2$.

Étude du produit isolé entre 220 et 400°C (palier EF). — La perte de masse et l'analyse chimique montrent qu'il ne peut s'agir que du sulfate $Tl_2^{III}(SO_4)_3$. Ce sulfate mis en évidence pour la première fois, n'est pas isomorphe des sulfates rhomboédriques du type $Ti_2(SO_4)_3$, mais cristallise dans le système monoclinique, son spectre de poudre (tableau II) étant voisin de celui de la forme monoclinique du sulfate de fer III signalée par Kokkoros (4).

Tous les essais de préparation d'hydrate sont restés négatifs. En effet, toute trace d'eau conduit, par hydrolyse, à une dégradation du sulfate avec formation d'hydroxysulfate de thallium III.

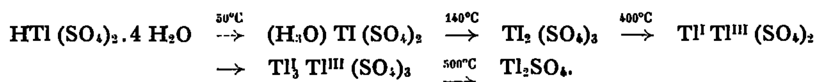
Nous avons constaté que la transformation de $(H_3O)\,Tl\,(SO_4)_2$ en $Tl_2(SO_4)_3$ se faisait d'après le mécanisme suivant : dégradation brutale de $(H_3O)\,Tl\,(SO_4)_2$ à 140°C en sulfate de thallium III et en un mélange

d'eau et d'acide sulfurique, retenu à la surface du solide, la perte se faisant ensuite avec départ plus facile de l'eau qui explique le point d'inflexion D.

TABLEAU II

d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I
6,052.........	f	3,001.........	mF	1,901.........	m
5,458.........	m	2,724	mF	1,834.........	f
4,436	mF	2,684	f	1,726.........	f
4,306	F	2,549	mF	1,675	tf
4,237	F	2,485	mF	1,659.........	f
3,822.........	f	2,449.........	m	1,629.........	m
3,759.........	tf	2,166	m	1,598	m
3,652.........	f	2,125.........	m	1,501.........	tf
3,405.........	f	1,971.........	f	1,477	tf
3,327.........	tf	1,944.........	m	1,429.........	tf
3,066.........	F	1,917.........	m	1,419.........	f

En conclusion, l'évolution thermique du sulfate acide peut se résumer par la suite de réactions, que confirme l'étude radiocristallographique avec une chambre à régulation de température :



$$HTl(SO_4)_2.4\,H_2O \xrightarrow{50°C} (H_3O)\,Tl\,(SO_4)_2 \xrightarrow{140°C} Tl_2\,(SO_4)_3 \xrightarrow{400°C} Tl^{I}\,Tl^{III}\,(SO_4)_2 \longrightarrow Tl^{I}_3\,Tl^{III}\,(SO_4)_3 \xrightarrow{500°C} Tl_2SO_4.$$

(*) Séance du 5 juin 1972.

(1) MEYER et WILK, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 132, 1923, p. 239.
(2) J. TUDO, M. TUDO et B. JOLIBOIS, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1821.
(3) PANNETIER, MANOLI et HERPIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 485.
(4) KOKKOROS, *Minerai. Petrog. Mitt.*, nos 1-4, 1965, p. 45.

Institut Universitaire de Technologie
et Laboratoire de Chimie appliquée
de l'U. E. R. Sciences,
33, *rue Saint-Leu,*
80000 *Amiens, Somme.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Synthèse et caractérisation du tétrachloroiodate de nitrosyle.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Huvenne** et **Pierre Legrand**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans la série des tétrachloroiodates, nous synthétisons un composé nouveau : $NOICl_4$. Cette combinaison, instable à température ambiante, est caractérisée par voie analytique ainsi que par ATG et spectrométrie Raman à basse température. L'étude infrarouge de l'ion ICl_4^- est réalisée sur le sel de césium et l'attribution de toutes les fréquences permet le calcul des constantes dans le champ de forces de valence généralisé.

Depuis que Filhol a posé les principes de la préparation des tétrachloroiodates (1), la série de ces sels s'est progressivement enrichie de nouveaux termes [(2), (3), (4)]. Cependant le sel de nitrosyle n'a jamais été signalé à notre connaissance.

Le chlorure de nitrosyle étant hydrolysable et le tétrachloroiodate instable à température ambiante, il a fallu modifier assez sensiblement la méthode classique.

La synthèse est réalisée sur une pastille de verre fritté soudée dans un réacteur tubulaire vertical plusieurs fois décrit en particulier dans (5). Une jaquette thermostatée reliée à un cryostat permet d'y maintenir la température au voisinage de — 50°C. NOCl et Cl_2 sont successivement condensés sur de l'iode en défaut par rapport aux proportions stœchiométriques de la réaction



$$I_2 + 3\,Cl_2 + 2\,NOCl \rightarrow 2\,NOICl_4.$$

Le mélange obtenu est maintenu sous agitation pendant plusieurs heures. Un précipité jaune apparaît au fur et à mesure que l'iode est consommé. Après filtration, le solide est lavé plusieurs fois au fréon 12, dont les dernières traces sont éliminées vers — 35 °C par un balayage d'azote sec.

Le composé obtenu correspond sensiblement à la formulation $NOICl_4$. L'hydrolyse est réalisée dans une solution arsénieuse. Iode et chlore, réduits au degré d'oxydation — 1, sont analysés par potentiométrie de précipitation des halogénures d'argent. L'azote est dosé par la méthode Dewarda.

Les résultats analytiques sont les suivants :

	I	Cl	N	Bilan masse (g)
Théor.	1	4	1	299
Essai 1	0,99	3,96	0,96	295,1
» 2	0,99	3,97	1,01	297,1

Il convient de signaler que des essais ont été conduits parallèlement dans le tétrachlorure de carbone, solvant de l'iode, afin de travailler en milieu homogène. Si les résultats sont en bon accord avec les rapports atomiques I/Cl/N = 1/4/1, nous ne retrouvons jamais dans la masse des ions dosés la quantité initiale de solide hydrolysé; ce défaut s'interprète par la présence de tétrachlorure de carbone résiduel. La non-reproductibilité de la masse de CCl_4 fixé est difficilement en accord avec l'hypothèse d'un solvate bien défini.

La caractérisation du groupement ICl_4^- dans le composé s'avère délicate en raison de son instabilité thermique. Afin de mieux connaître son domaine d'existence, ainsi que son mode de décomposition, nous l'avons étudié par ATG.

Nous avons utilisé une thermobalance classique. Le four est remplacé par une jaquette à circulation de liquide dont l'ouverture a un diamètre légèrement supérieur à celui de la hampe. L'autre extrémité, munie d'un rodage RIN 4, permet l'introduction de l'échantillon et le balayage par de l'azote sec. On laisse le fluide de circulation se réchauffer de — 50 à 0°C puis on programme le cryostat d'alimentation à + 50°, ce qui donne un réchauffement global approximativement linéaire de 120°/h. La perte de masse a lieu en deux étapes. La première qui débute vers — 25°C, correspond sensiblement au départ d'une mole de chlore et peut s'écrire globalement :



$$NOICl_4 \rightarrow NOICl_2 + Cl_2.$$

D'ailleurs, les résultats analytiques au palier (— 8°, + 15°) sont compatibles avec la formulation $NOICl_2$. La deuxième perte se termine vers 50°C sans laisser de résidu et peut s'interpréter par un départ simultané de ICl et NOCl suivant :



$$NOICl_2 \rightarrow ICl + NOCl.$$

Ce mécanisme de décomposition ainsi proposé est conforme à celui d'autres tétrachloroiodates plus stables. Il apparaît donc comme un argument plus favorable à la structure $NOICl_4$ qu'à celle d'une association ICl_3, NOCl. D'autre part par spectroscopie Raman, on confirme la présence de l'ion ICl_4^-. Pour cela, le tétrachloroiodate est synthétisé directement dans un tube de verre de 6 mm de diamètre. Le tube scellé est maintenu pendant l'enregistrement des spectres à des températures égales ou inférieures à — 40°C, grâce à un cryostat refroidi par circulation d'azote liquide. L'appareil utilisé est un spectromètre Raman « Coderg » PH. 1, équipé d'une source Laser He-Ne « OIP » 181 E. L'examen des spectres fait apparaître les trois raies attendues pour le groupement ICl_4^-. Les nombres d'onde correspondants sont reportés dans le tableau suivant en regard de ceux obtenus par Stammreich et Forneris pour une solution

aqueuse du sel de potassium ([6]) et confirmés par nos résultats sur le sel de césium en solution dans l'acétonitrile ([7]).

	Sel		
ICl_4^- Modes	de potassium ([6])	de césium ([7])	de nitrosyle (présent travail)
ν_4 (B_{2g})...........	128 (1)	127 (1,75)	127,5 (2)
ν_2 (B_{1g})...........	261 (5)	256 (5)	265 (5)
ν_1 (A_{1g})...........	288 (10 *p*)	284 (10 *p*)	284 (10)

Les intensités sont données entre parenthèses. Le symbole *p* signifie « polarisé ».

Nous n'avons pu mesurer le taux de dépolarisation puisque ces mesures sont faites sur poudre polycristalline. De plus, une raie à 2171 cm^{-1} non mentionnée dans le tableau, peut être attribuée à la vibration du groupement NO^+ à l'état solide. Par contre, nous ne retrouvons aucune raie pouvant correspondre aux vibrations de ICl_3 (ou plus exactement du dimère à l'état solide I_2Cl_6) ([8]) et de NOCl ([9]). En résumé, le spectre Raman permet de confirmer la présence de l'ion ICl_4^- et de conclure à l'existence du tétrachloroiodate de nitrosyle.

Si l'étude par diffusion Raman est suffisante pour caractériser ce composé, il serait très intéressant de connaître les spectres d'absorption pour atteindre tous les modes actifs du groupement centrosymétrique ICl_4^- de symétrie D_{4h} ([10]). Or, seuls Person et coll. ([11]) ont jusqu'à présent abordé ce problème qui se situe dans le domaine des basses fréquences et ont mis en évidence une raie d'espèce E_u à 266 cm^{-1}. Pour disposer d'une référence sûre en attendant de pouvoir appliquer la technique au sel de nitrosyle fragile, nous avons centré l'étude infrarouge sur le sel de césium parfaitement défini.

Le spectromètre utilisé est un interféromètre de Michelson « Coderg Fourierspec 2000 ». La transformée de Fourier est réalisée sur calculateur « Bull » M 40. Les échantillons étudiés sont des solutions de $CsICl_4$ dans le nitrobenzène, le nitrométhane ou l'acétonitrile.

La reproductibilité des bandes d'absorption nous permet de retenir trois nombres d'onde : 259, 146 et 120 cm^{-1} que nous attribuons respectivement aux deux modes E_u et à A_{2u} en accord avec l'inégalité : $\nu_6 (E_u) > \nu_7 (E_u) > \nu_3 (A_{2u})$ déjà signalée par Hendra ([12]) pour d'autres ions de même symétrie. A partir de toutes les fréquences mesurées, il est possible d'améliorer la connaissance du champ de forces de l'ion ICl_4^- par rapport aux travaux antérieurs [([6]), ([11])].

Pour cela, nous résolvons l'équation séculaire de Decius et Wilson :

$$|GF - E\lambda| = 0$$

dans le cadre du champ de forces de valence généralisé.

Parmi l'infinité de solutions fournies par les ellipses de Torkington ([13]), nous avons choisi un modèle particulier satisfaisant au critère énergétique ([14]). La justification de ce modèle ainsi que la discussion sur les valeurs des constantes de force obtenues sont publiées par ailleurs ([7]). Nous rapportons simplement dans cette Note les résultats :

f_r	f_{rr}	f'_{rr}	$f_\alpha - f_{\alpha\alpha}$	$f_\alpha - f'_{\alpha\alpha}$	$f_\beta + f_{\beta\beta}$	$f_{r\alpha} - f'_{r\alpha}$
1,234	0,079	0,293	0,124	0,164	0,036	0,059

Cette étude spectroscopique complète peut désormais nous servir de référence et sera utilisée pour d'autres chloroiodates, en particulier $NOICl_4$ pour lequel subsistent encore des difficultés techniques d'échantillonnage et d'enregistrement à basse température.

Malgré son instabilité thermique, le sel de nitrosyle nous paraît constituer un intermédiaire intéressant dans la synthèse de tétrachloroiodates plus stables et encore inconnus.

Les spectres de diffusion ont été enregistrés au Laboratoire de Spectroscopie Raman de l'Université.

(*) Séance du 12 juin 1972.

(1) P. Filhol, *J. Pharm.*, 25, 1839, p. 431.
(2) H. L. Wells, H. L. Wheeler et S. L. Penfield, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 2, 1892, p. 257.
(3) R. F. Weinland et F. Schlegemilich, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 30, 1902, p. 134.
(4) M. Gutierrez de Celis, *An. Soc. Esp. Fis. Chim.*, 33, 1935, p. 203.
(5) Y. Auger, M. Wartel, S. Noël et J. Heubel, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 997.
(6) H. Stammreich et R. Forneris, *Spectrochim. Acta*, 16, 1960, p. 363.
(7) J.-P. Huvenne et P. Legrand, *Can. J. Spectrg.* (à paraître).
(8) R. Forneris, J. Hiraishi, F. A. Miller et M. Uehara, *Spectrochim. Acta*, 26 A, 1970, p. 581.
(9) L. Landau, *J. Mol. Spectry.*, 4, 1960, p. 276.
(10) R. C. Mooney, *Z. Krist.*, 98, 1938, p. 377.
(11) W. B. Person, G. R. Anderson, J. N. Fordemwalt, H. Stammreich et R. Forneris, *J. Chem. Phys.*, 35, 1961, p. 908.
(12) P. J. Hendra, *J. Chem. Soc.*, A, 1967, p. 1292.
(13) P. Torkington, *J. Chem. Phys.*, 17, 1949, p. 357.
(14) A. Alix et L. Bernard, *Comptes rendus*, 270, série C, 1969, p. 151.

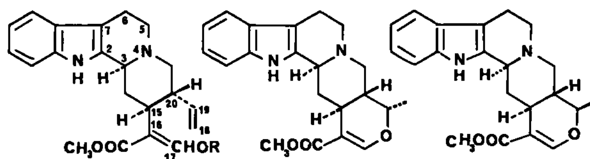
Université des Sciences et Techniques de Lille,
Laboratoire de Chimie minérale I C.8,
B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve-d'Ascq,*
Nord.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Obtention de dérivés du* nor-17 *yohimbane à partir de la corynanthéine. Réactivité d'un ester β-aldéhydique vis-à-vis d'une double liaison vinylique dans les conditions de la mercuration.*

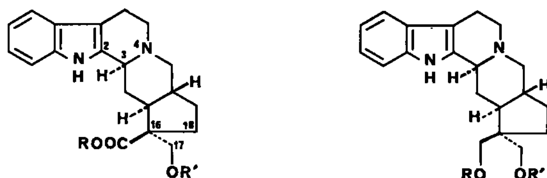
Note (*) de MM. Maurice-Marie Janot, Membre de l'Académie, Léon Djakouré, François-Xavier Jarreau et Robert Goutarel.

La mercuration de la déméthylcorynanthéine **1** *b* conduit, après réduction par $NaBH_4$ en milieu alcalin, d'une part et en faibles quantités, à l'ajmalicine **2** *a* et à l'épi-19 ajmalicine **2** *b*, formées par oxymercuration intramoléculaire de la double liaison vinylique par le groupe ester-énol conjugué *trans* (1) et d'autre part, et en plus forte proportion, au composé **3** *a*, dérivé du nor-17 yohimbane résultant d'une cyclisation « anti-Markovnikov » C-16 → C-18.

Dans une Note précédente (1) nous avons rapporté l'obtention de dérivés de la corynanthéine **1** *a*, résultant de l'oxymercuration de la double liaison de cet alcaloïde. En particulier, l'oxymercuration de la déméthylcorynanthéine **1** *b*, réalisée en solution acide ($MeOH/NO_3H$,



1 *a*, corynanthéine, R = CH_3; **2** *a*, ajmalicine; **2** *b*, épi-19 ajmalicine;
1 *b*, déméthylcorynanthéine, R = H;



3 *a*, R = CH_3, R' = H;
3 *b*, R = CH_3, R' = Ac;
3 *c*, R = R' = H;

4 *a*, R = R' = H;
4 *b*, R = R' = Ac.

CH_3COOH), conduit, après réduction en milieu alcalin par $NaBH_4$, et avec de faibles rendements, à deux alcaloïdes du groupe de l'hétéroyohimbane, l'ajmalicine **2** *a* et l'épi-19 ajmalicine **2** *b*, optiquement actives.

L'oxydomercuration a, d'autre part, été utilisée dans une synthèse totale d'alcaloïdes racémiques du groupe de l'hétéroyohimbane [2] mettant à profit une cyclisation entre un groupe énolique et une double liaison vinylique activée par mercuration.

En fait, la réaction de mercuration de la déméthyleorynanthéine n'est pas univoque et une analyse par chromatographie sur couche mince révèle la présence de l'ajmalicine **2** *a*, de l'épi-19 ajmalicine **2** *b*, en faibles quantités, et d'un troisième produit plus abondant dont l'établissement de la structure fait l'objet de la présente Note.

Le dérivé **3** *a*, $C_{21}H_{26}O_3N_2$ (spectre de masse, $M^{+\cdot} = 354$), F 226-228°, $[\alpha]_D - 41°$ ($CHCl_3$, $c = 1{,}5$), présente, dans son *spectre infrarouge*, les vibrations d'une fonction ester à 1717 et 1240 cm^{-1} et une absorption importante dans la région des hydrogènes mobiles (NH, OH). Le *spectre ultraviolet* est typique d'un alcaloïde indolique ne comportant pas un second chromophore du type R—OOC—C(—)=CHOR′ [3], $\lambda_{max} = 225$ nm, $\log \varepsilon = 4{,}60$; 280 nm, $\log \varepsilon = 3{,}90$.

Le *spectre de RMN* [4] de **3** *a* est caractérisé par : un singulet de 3 H à 3,64 (OCH_3), un système AB, δ_A 3,63, δ_B 3,85, $J_{AB} = 11$ Hz (CH_2—17), les signaux des protons aromatiques entre 6,93 et 7,53, un singulet élargi à 8,25 (NH indolique).

La formule proposée pour le dérivé **3** *a* permet d'expliquer la valeur relativement basse de l'absorption du carbonyle en infrarouge, qui a déjà été signalée à propos d'alcaloïdes indoliques comportant un *spiro* carbone en C-16 du type $CH_3OOC—\overset{|}{\underset{|}{C}}—CH_2OH$ [5], ainsi qu'une forte liaison hydrogène entre la fonction alcool primaire et le groupe ester. L'inéquivalence entre les deux protons portés par le C-17 et faisant partie d'un alcool primaire, caractérisée par un système AB dans le spectre de RMN, est aussi en accord avec la formule **3** *a*. La preuve de l'existence d'une fonction alcool primaire est apportée par la préparation du dérivé acétylé **3** *b*, $C_{23}H_{28}O_4N_2$, F 250-253°, $[\alpha]_D - 16°$ ($CHCl_3$, $c = 1{,}4$), et celle de la fonction ester par saponification en l'acide **3** *c*, isolé sous forme de sel de potassium, *infrarouge*, $R—COO^-K^+$ à 1560 cm^{-1}; *spectre de RMN* (D_2O, pyridine), système AB, δ_A 3,37, δ_B 3,65, $J_{AB} = 11$ Hz, multiplet entre 6,65 et 7,36 des protons aromatiques, NH indolique partiellement deutérié à 8,18.

La réduction de la fonction ester par $LiBH_4$ conduit au diol **4** *a*, $C_{20}H_{26}O_2N_2$, F 261-263° $[\alpha]_D + 7°$ (pyridine, $c = 1{,}5$) caractérisé sous

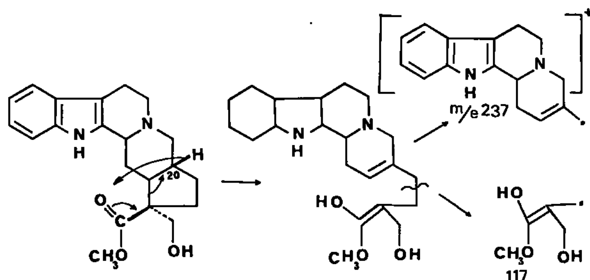
forme de dérivé diacétylé **4** *b*, $C_{24}H_{30}O_4N_2$, F 151-153°, $[\alpha]_D + 21°$ ($CHCl_3$, $c = 1,5$).

Le composé **3** *a* est le premier alcaloïde dérivé du nor-17 yohimbane dont le type n'a pas, jusqu'à présent, été isolé dans la nature, bien que de nombreux alcaloïdes indoliques naturels comportent l'enchaînement $CH_3OOC-\overset{|}{\underset{|}{C}}-CH_2OH$ porté par le *spiro*carbone C-16 lié aux carbones C-5 (sarpagine, ajmaline), C-7 (picraline) et C-2 (stémmadénine). L'intermédiaire biogénétique de ces alcaloïdes apparaît comme devant être la geissoschizine ([6]) comportant le même système $CH_3OOC-\overset{|}{C}=CHOH$ que la déméthylcorynanthéine **1** *b*.

Deux problèmes sont à résoudre concernant, d'une part, la formation par mercuration d'une liaison C-16 → C-18 et, d'autre part, la remarquable stéréosélectivité de cette réaction qui ne conduit qu'à un seul produit du type **3** *a* et non aux deux épimères sur le carbone C-16.

On doit remarquer que la cyclisation de la déméthylcorynanthéine pour donner **3** *a* est « anti-Markovnikov », alors que la réaction d'oxymercuration conduisant à **2** *a* et **2** *b* suit bien la règle de Markovnikov. La réaction d'oxymercuration intramoléculaire conduit à un cycle hexatomique. Il est difficile de dire actuellement si la formation de la liaison C-16 → C-18 se fait à partir de la forme énolique ou de la forme aldéhyde du système conjugué. Étant données les conditions de la réaction, il est peu vraisemblable que la cyclisation conduisant à un cycle pentatomique résulte d'un mécanisme radicalaire ([7]) et l'on doit considérer que la formation d'un cyclopentane est plus facile à réaliser que celle d'un cyclobutane.

La stéréosélectivité de la réaction exige une conformation privilégiée au moment de la cyclisation, pouvant être due à la présence d'un atome d'azote basique ou à d'autres éléments de la molécule. Un argument permettant de proposer la configuration **3** *a* comportant le groupe ester méthylique 16 β peut être tiré de l'examen du *spectre de masse* de ce dérivé :



On observe, en particulier, un ion à *m*/*e* 237 (M-117) dont la formation peut être expliquée par un mécanisme de Mac Lafferty faisant intervenir

l'atome d'hydrogène 20 β. De tels arguments ont été utilisés pour établir la configuration en 16 d'alcaloïdes du groupe de l'akuammidine [8].

(*) Séance du 5 juin 1972.

(1) L. Djakouré, F. X. Jarreau, R. Goutarel et M.-M. Janot, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1520.

(2) J. Gutzwiller, G. Pizzolato et M. Uskokovic, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 5907.

(3) M.-M. Janot et R. Goutarel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1951, p. 588.

(4) Les spectres de RMN, sauf indication contraire, ont été réalisés dans $CDCl_3$, les déplacements chimiques étant exprimés en parties par million (10^{-6}); référence zéro, tétraméthylsilane.

(5) J. Le Men, J. Lévy et M.-M. Janot, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 131.

(6) A. R. Battersby et E. S. Hall, *Chem. Comm.*, 1969, p. 793.

(7) M. Julia, *Accounts of Chem. Res.*, 4, 1971, p. 386.

(8) L. D. Antonaccio, N. A. Pereira, B. Gilbert, H. Vorbrueggen, H. Budzikiewicz, J. M. Wilson, L. J. Durham et C. Djerassi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 2161.

C. N. R. S.,
Institut de Chimie
des Substances naturelles,
91190 *Gif-sur-Yvette,*
Essonne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude des conditions d'accès aux benzo* (1) *furo* (2, 3-*d*) *pyridazines. Dérivés benzofuranniques disubstitués.* Note (*)

de MM. Max Robba et Michel Cugnon de Sévricourt, présentée par M. Georges Champetier.

La synthèse de dérivés benzofuranniques disubstitués en 2 et 3 est réalisée par l'intermédiaire d'organolithiens ou par mise en œuvre de la réaction de Sommelet.

Les dérivés benzofuranniques nécessaires aux synthèses de benzo (1) furo (2, 3-*d*) pyridazines dont nous avons entrepris la réalisation au moyen de cyclisations bimoléculaires avec l'hydrazine sont accessibles par l'intermédiaire d'organolithiens ou au moyen de la réaction de Sommelet. La mise au point préalable de la préparation de quelques bromobenzofurannes a été effectuée.

Lorsque la bromation du méthyl-3 benzofuranne [1] est faite avec le N-bromosuccinimide dans le benzène au reflux, elle conduit au bromo-2 méthyl-3 benzofuranne **1**, huile $É_{20}$ 140°. Par contre, si la matière première est chauffée avec le réactif à 140° sans solvant, on aboutit au bromométhyl-3 benzofuranne **2**, huile $É_2$ 110-115°.

Avec le brome en solution chloroformique au reflux, la réaction donne un mélange d'où a été isolé un bromo-2 bromométhyl-3 benzofuranne bromé sur l'homocycle dont la structure complète reste à établir, F 116° (éther).

Dans des conditions analogues (brome en solution chloroformique au reflux), le bromométhyl-3 formyl-2 benzofuranne **3**, F 123° (éther), spectre infrarouge ν (CO) = 1670 cm^{-1} est obtenu à partir du formyl-2 méthyl-3 benzofuranne [2], le bromo-3 formyl-2 benzofuranne **4**, F 82° (éther/hexane), spectre infrarouge ν (CO) = 1655 cm^{-1} à partir du formyl-2 benzofuranne [3] et le bromo-3 carboxy-2 benzofuranne **5**, F 209° spectre infrarouge ν (CO) = 1685 cm^{-1} à partir de l'acide benzofuranne-carboxylique-2 [4]. Le bromo-aldéhyde **4** et le bromo-acide **5** sont accessibles également à partir du dibromo-2, 3 benzofuranne [5] qui se prête à des réactions d'interconversion halogène-métal sélectives en 2 à l'aide du *n*-butyllithium suivies d'une formylation ou d'une carbonatation.

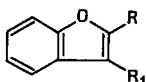
En essayant d'améliorer les rendements de la réaction de bromation du formyl-2 benzofuranne, on observe une réaction de décarbonylation et la formation du dibromo-2, 3 benzofuranne.

Cette réaction de décarbonylation intervient quand le temps de réaction est prolongé et les quantités de brome accrues. Le dibromo-2, 3 benzofuranne est obtenu même après protection préalable de l'aldéhyde sous forme

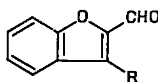
de dioxolanne. La bromation du méthyl benzofuryl dioxolanne **6**, huile, $É_2$ 150-155° avec le brome en solution chloroformique ne provoque pas cette réaction dégradative mais au lieu de la bromation attendue en 3, on observe une disubstitution du groupement méthylé conduisant au dibromométhyl benzofuryldioxolanne **7**, F 80° (éthanol).

Le carboxy-3 formyl-2 benzofuranne **8** est accessible à partir du bromo-aldéhyde **4** qui est protégé sous forme de dioxolanne **9** huile, $É_2$ 150-155°, puis transformé en dioxolanne acide **10** par interconversion avec le *n*-butyllithium et carbonatation, F 209° (éther), spectre infrarouge ν (CO) = 1675 cm^{-1}.

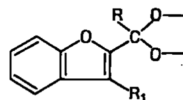
Après hydrolyse du dioxolanne avec l'acide sulfurique dans l'acétone, on aboutit à l'acide-aldéhyde **8**, F 245° (acétone), sublimable à 240° sous 0,05 mm, spectre infrarouge ν (CO) = 1670 cm^{-1}.



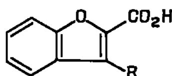
1. R = Br, R_1 = CH_3,
2. R = H, R_1 = CH_2Br,



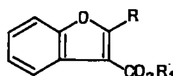
3. R = CH_2Br,
4. R = Br,
8. R = CO_2H,



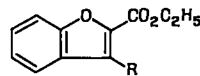
6. R = CH_3, R_1 = H,
7. R = $CHBr_2$, R_1 = H,
9. R = H, R_1 = Br,
10. R = H, R_1 = CO_2H.



5. R = Br,
14. R = CH_2OH,



15. R = CO_2CH_3, R_1 = C_2H_5,
16. R = $CONH_2$, R_1 = CH_3,
17. R = CN, R_1 = CH_3,



11. R = CH_2Br,
12. R = CH_2NH_2,
13. R = CHO.

Un processus analogue a été envisagé pour l'obtention du carboxy-2 formyl-3 benzofuranne isomère. Il aurait mis en œuvre comme matière première le bromo-3 benzofuranne ([6]). Une étude préalable, reprenant les travaux de Gilman ([7]), a montré que le benzofuryl-lithium-3 obtenu par interconversion avec le *n*-butyllithium était stable à des températures comprises entre — 70 et — 10° mais qu'il réagissait très peu avec les agents de formylation.

L'évolution des réactions a été suivie par chromatographie en phase gazeuse. L'hydrolyse du benzofuryl-lithium-3 produit un mélange de benzofuranne (80 %) et d'*o*-hydroxyphénylacétylène. Ce résultat laissait espérer des rendements suffisants en formyl-3 benzofuranne mais il n'en

est rien et la formylation avec le diméthylformamide suivie d'hydrolyse livre un mélange de benzofuranne (90 %) et d'*o*-hydroxyphénylacétylène (10 %).

Le carboxy-2 formyl-3 benzofuranne, a pu être synthétisé sous forme d'ester éthylique **13** après mise en œuvre de la réaction de Sommelet. Par chauffage avec le N-bromosuccinimide à 140°C sans solvant le carbéthoxy-2 méthyl-3 benzofuranne ([1]) est halogéné en bromométhyl-3 carbéthoxy-2 benzofuranne **11**, F 91° (éther/hexane), spectre infrarouge ν (CO) = 1725 cm^{-1} qui est transformé en sel d'hexaméthylènetrétraminium

L'hydrolyse de celui-ci dans l'eau à l'ébullition conduit au carbéthoxy-2 aminométhyl-3 benzofuranne **12**, F 100° (éther), spectre infrarouge ν (CO) = 1710 cm^{-1}, ν (NH) = 1600 cm^{-1}; monochlorhydrate, F 225°. L'hydrolyse de l'aminoester **12** avec un mélange d'acides acétique et chlorhydrique en présence d'hexaméthylènetétramine donne l'aldéhyde-ester **13**, F 113° (éther), spectre infrarouge ν (CO) = 1680 et 1710 cm^{-1}. Quand l'hydrolyse du bromo-ester **11** est faite avec une solution aqueuse de potasse, elle conduit au carboxy-2 hydroxyméthyl-3 benzofuranne **14**, F 152° (éther), spectre infrarouge ν (CO) = 1705 cm^{-1}, ν (OH) = 3 420 cm^{-1}

L'amidification du carbéthoxy-3 carbométhoxy benzofuranne **15** ([8]) en vue de l'obtention du dicyano-2, 3 benzofuranne et de sa cyclisation ultérieure avec l'hydrazine ne donne pas le diamide attendu mais, après recristallisation dans le méthanol qui provoque une transestérification, le carbométhoxy-3 carboxamido-2 benzofuranne **16**, F 215°, spectre infrarouge ν (CO) = 1685 cm^{-1}; celui-ci est déshydraté en carbométhoxy-3 cyano-2 benzofuranne **17**, F 155° (éther), spectre infrarouge ν (CO) = 1715 cm^{-1}, ν (CN) = 2 240 cm^{-1}.

Les microanalyses élémentaires des dérivés décrits ont donné des résultats en accord avec les pourcentages théoriques. Les résultats expérimentaux seront publiés ailleurs. La firme « Schering Corp. » (U. S. A.) nous a octroyé une subvention qui a permis la réalisation de ce travail.

(*) Séance du 24 mai 1972.

([1]) *Organic Syntheses*, Collective volume IV, p. 590.
([2]) D. S. Deorha et P. Gupta, *Chem. Ber.*, 97, 1964, p. 3577.
([3]) E. Bisagni, N. P. Buu-Hoï et R. Royer, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 3688.
([4]) S. Tanaka, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 872.
([5]) R. Stoermer et B. Kahlert, *Chem. Ber.*, 35, 1902, p. 1635.
([6]) R. Stoermer, O. Richter et K. P. Gralert, *Ann. Chem.*, 342, 1900, p. 313.
([7]) H. Gilman et D. S. Melstrom, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 1655.
([8]) C. F. Koelsch et A. G. Whitney, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 1762.

Laboratoire de Pharmacie chimique,
U. E. R.
des Sciences pharmaceutiques,
1, rue Vaubénard,
14000 Caen, Calvados.

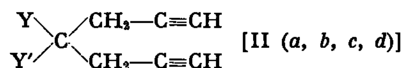
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les heptadiynes*-1.6 *disubstitués en* 4 *par des groupements acétyles, éthoxycarbonyles et nitriles.* Note (*) de MM. **Dominique Plouin** et **René Glénat**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons précédemment décrit la synthèse d'alcools et d'éthers diacétyléniques [(1), (2), (3)] dont le comportement en milieu acide sera détaillé ultérieurement. Nous relatons dans cette Note la double substitution de composés comportant un méthylène actif : Y—CH_2—Y' (I) :

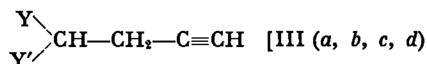


(*a*) Y=Y'=$COCH_3$ (*c*) Y=Y'=$COOC_2H_5$
(*b*) Y=$COCH_3$, Y'=$COOC_2H_5$ (*d*) Y=$COOC_2H_5$, Y'=C≡N

par le bromure de propargyle (Br—CH_2—C≡CH), qui permet d'obtenir :



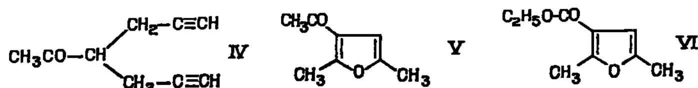
La méthode que nous proposons permet de limiter la formation du produit intermédiaire correspondant à une monosubstitution sur (I) :



Quelques composés (III) ont effectivement été obtenus par divers auteurs : [(4) à (9)], par condensation du bromure ou du chlorure de propargyle sur [I, (*a*, *b*, *c*)] en présence d'éthylate de sodium dans l'éthanol. Quant aux composés [II (*a*, *b*)], également formés par double substitution lors des synthèses précédentes, ils étaient obtenus avec un faible pourcentage.

Nous avons vérifié, pour notre part, que l'emploi de l'éthylate de sodium dans l'éthanol [dans les proportions : deux équivalents de $C_2H_5O^-$ pour un de (I)] entraîne, outre un pourcentage élevé de (III), des réactions secondaires de coupure et de cyclisation qui peuvent devenir importantes, voire exclusives. Par contre, le carbonate de potassium dans l'acétone anhydre au reflux, déjà utilisé pour obtenir (II *a*) (10), permet non seulement d'augmenter le rendement de (II), et donc de diminuer celui de (III), mais aussi de réduire les réactions secondaires. C'est ainsi que, en suivant le mode opératoire (K_2CO_3/acétone) décrit par A. W. Johnson et coll. (11), nous avons obtenu les composés (II) avec un bon rendement et, en faible

quantité, d'une part les composés (III) et d'autre part des produits dûs à des réactions secondaires :



La réaction, contrôlée par chromatographie en phase gazeuse, a été arrêtée quand il ne restait plus de substrat Y—CH_2—Y'. Le résultat de ces synthèses (temps, rendements) est indiqué dans le tableau I.

TABLEAU I

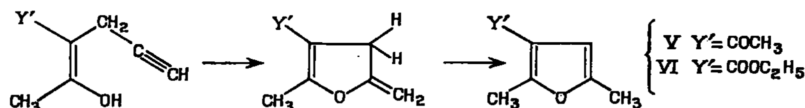
Résultat des réactions de substitution de [I (*a*, *b*, *c*, *d*)]

Produit de départ	Temps de réaction (h)	Rdt % (*)		Rdt % indiqué	*ds*-(Littérature)
(I *a*)............	24	(II *a*)	89	5	[9]
		(III *a*)	0,5	46	
		(IV)	1,5	–	
		(V)	1,5	–	
(I *b*)............	50	(II *b*)	92	9	[9]
		(III *b*)	2	55	
		(VI)	1	–	
(I *c*)............	142	(II *c*)	85	–	[12]
		(III *c*)	6	50	
(I *d*)............	84	(II *d*)	84	–	
		(III *d*)	1	–	

(*) Par rapport au bromure de propargyle.

Nous avons observé que les produits (IV), (V) et (VI) ne se forment que lorsque le composé (I) comporte au moins un groupement acétyle (I *a* et *b*). (IV) s'identifie à la (propyne-2 yl)-3 hexyne-5 one-2, dont la formation est probablement due à la coupure en milieu basique de la dicétone (II *a*).

Par ailleurs, (III *a*) et (III *b*) peuvent apparaître sous forme énolique, et donner lieu, comme l'avaient déjà signalé J. Colonge et coll. [7], à une cyclisation intramoléculaire, suivie d'une migration d'un hydrogène :



La transformation de ces composés [III (*a*, *b*)] en (V) et (VI) a d'ailleurs été réalisée en présence de $ZnCO_3$ [9].

L'étude des spectrogrammes infrarouge et de résonance magnétique nucléaire, que nous décrivons dans une publication ultérieure (*Bull. Soc. chim. Fr.* probablement, 1973), nous a permis de confirmer la structure de tous ces composés dont nous indiquons les constantes dans le tableau II.

TABLEAU II

	É (***)	n_D^{20} (°C)	F (°C)	Analyse % Calc.	Analyse % Tr.	Littérature É (***)	Littérature n_D (°C)	Littérature F (°C)	Littérature Réf.
(II *a*)..	$92/_{2}$	–	72	–	–	$118/_{10}$	–	–	([9])
(III *a*).	$77/_{9}$	1,4730	–	–	–	$78/_{11}$	$1,4734^{20}$	–	([9])
(II *b*)..	$102/_{4}$	1,4625	–	–	–	$131/_{16}$	$1,4618^{20}$	–	([9])
(III *b*).	$115/_{20}$	1,4515	–	–	–	$113/_{22}$	$1,4495^{20}$	–	([9])
(II *c*)..	$115/_{7}$	1,4524	44 (*)	C 66,10 H 6,77	65,97 6,98	–	–	–	–
(III *c*).	$92/_{7}$	1,4383	–	–	–	$129/_{22}$	$1,4395^{20}$	–	([12])
(II *d*)..	$99/_{5}$	1,4624	–	C 69,84 H 5,82 N 7,40	69,75 5,77 7,34	–	–	–	–
(III *d*).	$78/_{5}$	1,4462	–	C 63,57 C 5,95 N 9,27	63,57 5,98 9,35	–	–	–	
(IV)...	$77/_{9}$	1,4674	153 (S. C.) (**)	–	–	$89/_{16}$	$1,4700^{20}$	153 (S. C.)	([9])
(V)....	$77/_{9}$	1,4872	204 (S. C.)	–	–	–	–	205 (S. C.)	([9])
(VI)...	$78/_{5}$	1,4670	–	–	–	$83/_{6}$	$1,4686^{23,1}$	–	([13])

(*) Reste facilement à l'état de surfusion.
(**) S. C. : semicarbazone.
(***) (°C/mm Hg).

Nous pouvons, en conclusion, souligner que l'emploi du carbonate de potassium dans l'acétone anhydre, permet d'obtenir dans de bonnes conditions les composés (II), en l'absence de produits de transposition propargylique, absence qui avait été montrée antérieurement ([8]). L'avantage de ce procédé est, en outre, d'éviter les réactions de coupure ou de cyclisation qui se produisent en présence de l'éthylate de sodium généralement employé.

Nous préciserons ultérieurement le comportement des composés (II) en milieu acide et basique.

(*) Séance du 24 mai 1972.
([1]) D. PLOUIN, S. JACQUET et R. GLENAT, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 190.
([2]) D. PLOUIN, S. JACQUET et R. GLENAT, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1596.
([3]) D. PLOUIN et R. GLENAT, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 89.

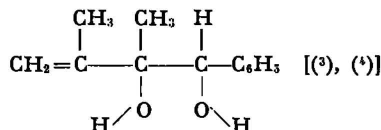
([4]) M. GAUDEMAR, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1950, p. 364.
([5]) J. COLONGE et R. GELIN, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 633.
([6]) M. GAUDEMAR, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 71.
([7]) J. COLONGE et R. GELIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1954, p. 208.
([8]) M. GAUDEMAR, *Ann. Chim.*, 13, nº 1, 1956, p. 161.
([9]) K. E. SCHULTE, J. REISCH et A. MOCK, *Arch. Pharm.*, 295, 1962, p. 627.
([10]) D. T. MANNING, H. A. COLEMAN et R. A. LANGDALE-SMITH, *J. Org. chem.*, 33, 1968, p. 4413.
([11]) A. W. JOHNSON, E. MARKHAM et R. PRICE, *Org. Synth.*, 42, 1962, p. 75.
([12]) J. COLONGE et R. GELIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1954, p. 797.
([13]) E. W. SCOTT et J. R. JOHNSON, *J. Amer. chem. Soc.*, 54, 1932, p. 2549.

Laboratoire de Chimie organique,
Université Scientifique et Médicale,
B. P. nº 53, *Centre de Tri,*
38041-*Grenoble-Cedex, Isère.*

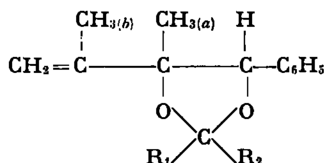
CHIMIE ORGANIQUE. — *Isomérisation d'acétals cycliques. Synthèse d'acétyl tétrahydrofurannes substitués.* Note (*) de MM. **Daniel Chambenois** et **Guy Mousset**, présentée par M. Georges Champetier.

Des dioxolannes de structures *cis* et *trans* possédant le groupement isopropényle dans leur molécule ont été soumis à l'action de l'éthérate de trifluorure de bore dans l'éther anhydre et nous ont fourni des méthyl tétrahydrofuryl cétones.

Nous avons montré au cours de publications précédentes [(1), (2)] que l'action d'acides de Lewis sur certains acétals cycliques conduit à la formation de dérivés carbonylés. Les dioxolannes 1.3 formés à partir d'α-glycols possédant dans leur structure le groupement isopropényle fournissent des aldéhydes tétrahydrofuranniques. Ceux obtenus à partir des α-glycols du type :



font l'objet de la présente étude. La réaction d'acétalisation réalisée avec divers aldéhydes ou cétones en présence de sulfate de cuivre anhydre nous a fourni les dioxolannes *trans* (*t*) et *cis* (*c*).



1 *t*, **1** *c* : $R_1 = R_2 = CH_3$—;

2 *t*, **2** *c* : $R_1 + R_2$ = cyclohexyle ;

3 *t*, **3** *c* : $R_1 = C_6H_5$—, $R_2 = H$—;

4 *t*, **4** *c* : $R_1 = C_6H_5—CH=CH$—, $R_2 = H$—.

Pour les composés **3** *t* et **4** *t* nous n'avons pu mettre en évidence la présence de deux isomères *trans*.

Nous avons soumis les dioxolannes *trans* et *cis* à isomérisation en présence d'éthérate de trifluorure de bore dans l'éther anhydre. Un tel type de réaction avait permis à Hartshorn et Kirk (5) d'isoler dans le cas d'époxycy-

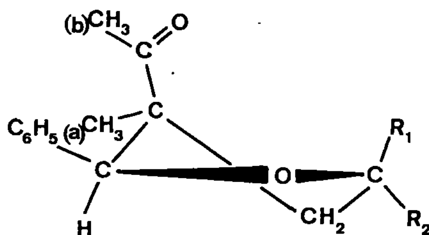
TABLEAU I

RMN des acétals cycliques **1** *t à* **4** *c*

Solvant : CCl_4 $\delta.10^6$

Composés	R_1	R_2	H–C(–O—)	$CH_{3(a)}$	$CH_{3(b)}$	$=CH_2$	C_6H_5—
1 *t*.......	1,56	1,45	4,87	0,90	1,88	4,83 / 4,92	7,22
1 *c*.......	1,61	1,49	4,90	1,53	1,00	4,65 / 4,95	7,24
2 *t*.......	Massif à 1,70		4,92	0,91	1,91	4,85 / 4,92	7,25
2 *c*.......	»	1,65	4,91	1,54	1,00	4,70 / 4,98	7,25
3 *t*.......	7,28	5,98	5,05	1,00	1,97	5,02	7,28
3 *c*.......	7,30	6,00	4,78	1,58	1,10	4,66 / 5,00	7,28
4 *t*.......	6,00 à 6,90 (—CH=CH—) 7,25 (C_6H_5—)	5,52	4,89	0,90	1,89	4,91 / 4,85	7,25
4 *c*.......	6,10 à 6,96 (—CH=CH—) 7,25 (C_6H_5—)	5,58	4,68	1,54	1,15	4,70 / 5,05	7,25

clohexanes des acétyl cyclopentanes. Les divers dioxolannes que nous avons préparés conduisent par isomérisation à des acétyl tétrahydrofurannes diversement substitués :



5 $R_1 = R_2 = CH_3$—;
6 $R_1 + R_2$ = cyclohexyle;
7 $R_1 = C_6H_5$—, R_2 = H—;
8 $R_1 = C_6H_5$—CH=CH—, R_2 = H—.

Dans le cas des acétals du type **3** et **4**, la réaction se fait avec de très bons rendements, tandis que pour les autres dioxolannes elle est beaucoup plus difficile (rendements de l'ordre de 30 % pour **1** et 15 % pour **2**).

TABLEAU II

RMN des cétones **5** *à* **8**

Solvant : CCl_4 $\delta.10^6$

Composés	R_1	R_2	H–C(–O–)	$CH_{3(a)}$	$CH_{3(b)}$	$H_2C<$	C_6H_5—
5.........	1,40	1,33	4,72	1,28	1,51	2,58 (*) J = 13 Hz	7,23
6.........	Massif à 1,70		4,71	1,29	1,42	2,50 (*) J = 13 Hz	7,22
7.........	7,30	5,00	4,70	1,45	1,50	2,70 1,96 J = 13 Hz	7,30
8.........	6,15 à 6,78 (—CH=CH—) 7,25 (C_6H_5—)	4,60	4,60	1,41	1,47	1,81 2,56 J = 13 Hz	7,26

(*) La position du second doublet n'a pu être déterminée en raison de sa superposition avec d'autres signaux.

Le mode opératoire utilisé est identique pour chaque composé : A une solution de 0,01 mole d'éthérate de trifluorure de bore dans l'éther anhydre, on ajoute 0,01 mole d'acétal cyclique lui-même en solution dans l'éther anhydre. On laisse le mélange 5 h sous agitation, puis on le neutralise par une solution d'hydrogénocarbonate de sodium. Après séchage, le solvant est chassé sous vide partiel et le produit purifié par recristallisation ou par passage sur une colonne de silicagel (« silicagel Merck » 0,06-0,2 mm; éluant : éther de pétrole 90 %; acétate d'éthyle 10 %).

— Acétyl-3 triméthyl-3.5.5 phényl-2 tétrahydrofuranne **5**, F 40-41°C (éther de pétrole); Rdt 30 %.

2.4-dinitrophényl hydrazone, F 129-130°C (éther de pétrole).

Analyse : $C_{15}H_{20}O_2$, calculé %, C 77,59; H 8,62; O 13,79, trouvé %, C 76,89; H 8,63; O 14,48.

— Acétyl-3 méthyl-3 phényl-2 tétrahydrofuranne-5 spiro-1′ cyclohexane **6**, n_D^{25} 1,5248; Rdt 15 %.

2.4-dinitrophényl hydrazone, F 170°C (déc.) (éther de pétrole).

Analyse : $C_{24}H_{28}N_4O_5$, calculé %, C 63,71; H 6,19; N 12,38; O 17,69; trouvé %, C 61,71; H 6,24; N 12,79; O 18,96.

— Acétyl-3 diphényl-2.5 méthyl-3 tétrahydrofuranne **7**, F 126-128°C (éther de pétrole); Rdt 75 %.

2.4-dinitrophényl hydrazone, F 182-183°C (éther de pétrole).

Analyse : $C_{19}H_{20}O_2$, calculé %, C 81,46; H 7,14; O 11,42; trouvé %, C 81,65; H 7,21; O 11,49.

— Acétyl - 3 cinnamyl - 5 méthyl - 3 phényl - 2 tétrahydrofuranne **8**, F 85-86°C (éther de pétrole); Rdt 70 %.

2.4-dinitrophényl hydrazone, F 163-164°C (éther de pétrole + acétate d'éthyle 10 %).

Analyse : $C_{21}H_{22}O_2$, calculé %, C 82,35; H 7,19; O 10,46; trouvé %, C 81,40; H 7,19; O 11,73.

(*) Séance du 5 juin 1972.

(1) P. Martinet, G. Mousset et M. Colineau, *Comptes rendus*, 268, série B, 1969, p. 1303.
(2) P. Martinet et G. Mousset. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1971, p. 4093.
(3) G. Dana, J. Chuche et M. R. Monot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3308.
(4) J. Chuche, G. Dana et M. R. Monot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3300.
(5) M. P. Hartshorn et D. N. Kirk, *Tetrahedron*, 21, 1965, p. 1547.

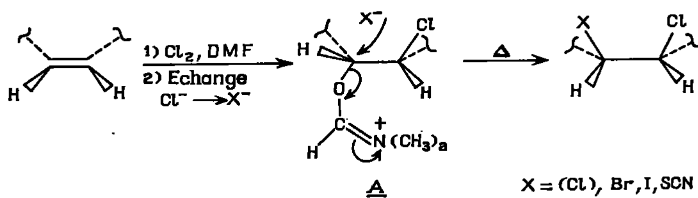
Laboratoire d'Électrochimie
et Synthèse organiques,
U. E. R.
Sciences exactes et naturelles,
71, *boulevard Côte-Blatin,*
63000 *Clermont-Ferrand,*
Puy-de-Dôme.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Chloration des alcènes dans le diméthylformamide : préparation de dérivés* cis-1.2 *disubstitués du cyclohexane et du cyclopentane par l'intermédiaire de chlorures d'iminium (ou immonium).* Note (*) de MM. **Serge Masson**, **André Thuillier** et **Didier Villemin**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action du chlore dans le diméthylformamide sur le cyclohexène et le cyclopentène conduit à des chlorures d'iminium; à partir de ces sels, une réaction d'échange de l'ion chlorure par l'anion bromure, iodure ou sulfocyanure, suivie d'une pyrolyse, permet de préparer sélectivement les *cis* bromo-1 chloro-2, chloro-1 iodo-2, chloro-1 thiocyano-2 cyclohexanes et cyclopentanes.

Dans une Note précédente, nous avons montré que la décomposition thermique de chlorures de (β-chloroalkyl)-oxyméthylène diméthyliminium (chlorures d'iminium A) permet de préparer sélectivement les dérivés de *cis* addition du chlore sur le cyclohexène, le cyclopentène, les butènes-2 *cis* et *trans* [1]. Les sels d'iminium sont obtenus par action de réactifs de Vilsmeier sur les époxydes [2] ou plus simplement par chloration des alcènes dans le diméthylformamide [3]. Dans les cas étudiés ils résultent d'une *trans* addition et une réaction de substitution, avec inversion de configuration, à lieu lors de la décomposition thermique (schéma ci-dessous).

Nous avons envisagé la possibilité de remplacer l'ion chlorure par d'autres anions nucléophiles et d'effectuer, selon le procédé utilisé pour la préparation des dérivés *cis*-1.2 dichlorés [1], la décomposition thermique des sels ainsi obtenus.



Nous décrivons ici la préparation des *cis* bromo-1 chloro-2, chloro-1 iodo-2, chloro-1 thiocyano-2 cyclohexanes et cyclopentanes. Ces produits sont isolés avec des rendements de 40 à 60 % (par rapport au chlorure d'iminium). Cette préparation est stéréosélective : l'analyse par CPV des produits bruts montre, dans tous les cas, qu'il se forme moins de 5 % d'isomère *trans*.

Les chlorures d'iminium sont préparés et isolés selon la méthode décrite [3]. Les réactions d'échange doivent s'effectuer en milieu homogène et anhydre, l'eau hydrolysant les sels d'iminium pour donner des formiates [[2], [3]].

PRÉPARATION DES DÉRIVÉS CHLOROBROMÉS ET CHLOROIODÉS. — Les chlorures d'iminium sont dissous dans le chlorure de méthylène (distillé sur anhydride phosphorique). La réaction d'échange s'effectue par passage, jusqu'à saturation, d'un courant de gaz bromhydrique ou iodhydrique sec dans cette solution. Le solvant est évaporé et le sel obtenu est pyrolysé sous pression réduite selon la méthode décrite [[1], [3]].

Les *cis* et *trans* bromo-1 chloro-2 cyclohexanes [[4], [5]], les *trans* bromo-1 chloro-2 cyclopentane [[6], [7]] et chloro-1 iodo-2 cyclohexane [8] que nous obtenons sont identiques à ceux décrits dans la littérature. Les structures des *cis* bromo-1 chloro-2 cyclopentane ($n_D^{22,2}$ 1,5199), *cis* chloro-1 iodo-2 cyclohexane (n_D^{22} 1,5730) et cyclopentane (n_D^{22} 1,5645) résultent de leur analyse et de la comparaison de leur indice de réfraction, de leur temps de rétention en CPV, de leurs spectres de RMN [[4], [9]] et infrarouge avec ceux de l'isomère *trans* correspondant. Dans tous les cas, on remarque que les indices de réfraction et les temps de rétention (colonne SE 30 à 30 %) des isomères *cis* sont supérieurs à ceux des isomères *trans*.

PRÉPARATION DES DÉRIVÉS CHLOROTHIOCYANÉS. — Le thiocyanate de potassium ou de sodium utilisé (1,5 mole pour 1 mole de sel d'iminium) doit être rigoureusement anhydre; après séchage à l'étuve à 110°, sa solution dans le diméthylformamide est complètement déshydratée par entraînement azéotropique au benzène. Le chlorure d'iminium est ajouté à cette solution, le diméthylformamide est distillé sous pression réduite et le sel est pyrolysé selon la méthode habituelle [1]. La réaction est stéréosélective à 95 %.

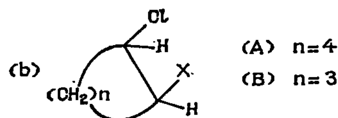
Les dérivés *cis* et *trans* chlorothiocyanés du cyclohexane et du cyclopentane sont purifiés par CPV (colonne de 6 m garnie de silicone « SE 30 » à 30 % sur « chromosorb » 45/60 à 190-200°). On isole le *cis* chloro-1 thiocyano-2 cyclohexane [n_D^{20} 1,5332; ν_{SCN} [21] = 2 080 et 2 160 cm^{-1} et le *cis* chloro-1 thiocyano-2 cyclopentane (n_D^{17} 1,5325; ν_{SCN} = 2 055 et 2 145 cm^{-1}].

Nous avons préparé par addition de ClSCN sur le cyclohexène selon les méthodes décrites [[10], [11], [12]], un dérivé chlorothiocyané ($n_D^{20,4}$ 1,5282; ν_{SCN} = 2 160 cm^{-1}) identique à l'isomère *trans* du chloro-1 thiocyano-2 cyclohexane qui se forme en faible quantité (5 %) au cours de la pyrolyse. Des différences caractéristiques entre les spectres de RMN des isomères *cis* et *trans* disubstitués du cyclohexane ont été mis en évidence [[4], [9]] et l'examen des spectres des deux isomères du chloro-1 thiocyano-2 cyclohexane confirme leur stéréochimie. Le *trans* chloro-1 thiocyano-2 cyclopentane ($n_D^{17,4}$ 1,5230) présente en infrarouge une bande ν_{SCN} = 2 145 cm^{-1}.

Divers travaux récents ont mis en évidence la participation d'autres solvants polaires tels que diméthylsulfoxyde [([13]) à ([16])], hexaméthylphosphotriamide ([17]), N-oxyde de pyridine ([18]), lors des additions électrophiles sur les alcènes ou de l'ouverture des époxydes. Les sels obtenus

RMN ([a])

Déplacements chimiques δ
et largeur des multiplets des protons des carbones substitués



Composés	X	δ [CHCl (X)] ([c])			
cis (A)	I	3,84	(11)	4,70	(14)
trans (A)	SCN	3,25	(~20)	3,92	(~20)
cis (A)	SCN	3,80	(~18)	4,56	(9)
cis (B)	Br	4,24	(~14)		
cis (B)	I	4,01	(~15)	4,35	(~15)
trans (B)	SCN	3,71	(~15)	4,37	(~14)
cis (B)	SCN	3,86	(~17)	4,53	(~10)

([a]) Solvant : tétrachlorure de carbone, référence interne : tétraméthylsilane.

([b]) Le massif des protons des méthylènes cycliques est toujours plus large dans les spectres des isomères *trans* ([9]).

([c]) Largeur à mi-hauteur en hertz.

(d'oxysulfonium, d'oxyphosphonium, etc.) sont susceptibles de donner lieu à des réactions analogues [([17]), ([19]), ([20])]. Il est cependant nécessaire que ces sels soient stables mais aussi suffisamment réactifs pour que les substitutions nucléophiles aient lieu. Les sels d'iminium répondent à ces conditions et nous avons pu obtenir stéréosélectivement quelques dérivés *cis* disubstitués du cyclohexane et du cyclopentane dont certains non décrits auparavant. Nous poursuivons l'étude de ces composés et des possibilités d'échange et de substitution par d'autres anions nucléophiles.

(*) Séance du 5 juin 1972.

([1]) S. Masson et A. Thuillier, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 251.

([2]) W. Ziegenbein et K. H. Hornung, *Chem. Ber.*, 95, 1962, p. 2976.

([3]) A. de Roocker et P. de Radzitzky, *Bull. Soc. chim. Belges*, 79, 1970, p. 531.

([4]) H. M. Van Dort et Th. J. Sekuur, *Tetrahedron Letters*, 1963, p. 1302.

([5]) R. E. Buckles, J. L. Forestier, R. L. Burham et T. W. Mc Gee, *J. Org. Chem.*, 25, 1960, p. 24.

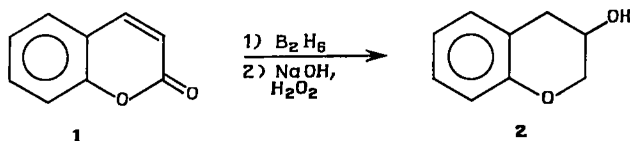
(6) H. L. Goering et L. L. Sims, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 3465.
(7) H. R. Buys, C. Altona et E. Havinga, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 85, 1966, p. 998.
(8) W. C. Baird, J. J. H. Surridge et M. Buza, *J. Org. Chem.*, 36, 1971, p. 2088.
(9) S. Brownstein et R. Miller, *J. Org. Chem.*, 24, 1959, p. 1886.
(10) A. B. Angus et R. G. R. Bacon, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 774.
(11) R. G. Guy et R. G. R. Bacon, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 318.
(12) E. H. Farmer et F. W. Shipley, *J. Chem. Soc.*, 1947, p. 1519.
(13) K. Torssell, *Acta. Chem. Scand.*, 21, 1967, p. 1.
(14) D. R. Dalton et D. G. Jones, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 2875.
(15) D. R. Dalton, V. P. Dutta et D. C. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 5498.
(16) M. A. Kuddus et D. Swern, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 411.
(17) C. Anselmi, G. Berti, B. Macchia, F. Macchia et L. Monti, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 1209.
(18) W. N. Marmer et D. Swern, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 2719.
(19) B. Castro et C. Selve, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2296.
(20) A. R. Katritzky et E. Lunt, *Tetrahedron*, 25, 1969, p. 4291.
(21) Spectres infrarouge des composés en solution dans le tétrachlorure de carbone.

Département de Chimie,
Université de Caen,
esplanade de la Paix,
14000 *Caen,*
Calvados.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle synthèse de la* (±)-*triméthylbraziline.* Note (*) de M. **Berdj Serge Kirkiacharian**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

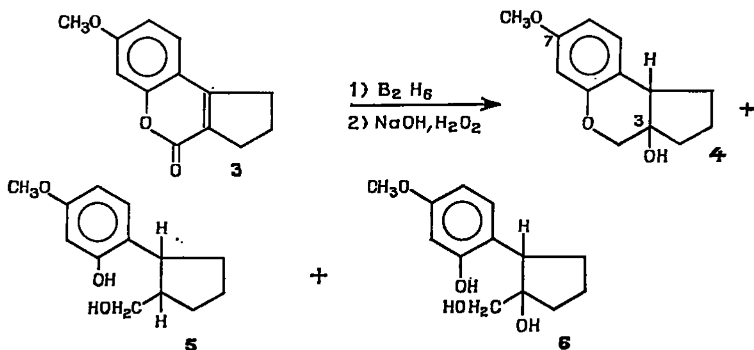
L'hydroboration suivie d'oxydation de la désoxytriméthylbrazilone (anhydrotriméthylbraziline) permet d'isoler avec un excellent rendement la (±)-triméthylbraziline.

Au cours d'un précédent travail, nous avons étudié la réaction d'hydroboration suivie d'oxydation de divers hétérocycles oxygénés [(1), (2)]. Dans le cas de la coumarine **1**, la formation du chromanol-3 **2** a été constatée. D'autres auteurs ont par la suite abouti à des résultats semblables et isolé également le produit d'ouverture correspondant au chromanol-3 (3).



La spécificité de l'hydroxylation en position 3 a dès lors conduit à généraliser cette réaction à la synthèse totale de molécules naturelles présentant un reste hydroxy-3 chromanne du type de la braziline (**9** *a*, R = H) et de l'hématoxyline (**9** *b*, R = OH), en partant des coumarines correspondantes dont l'accès est relativement aisé.

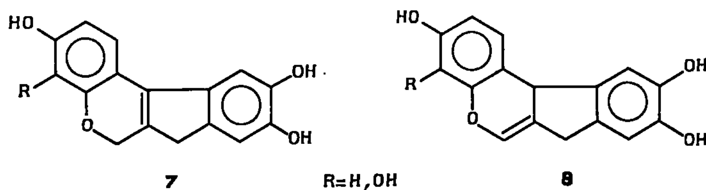
C'est ainsi qu'au cours d'une première étape, cette réaction a été appliquée à la cyclopentano-(1'.2')-4.3 méthoxy-7 coumarine **3** en tant que modèle.



Elle a effectivement permis d'isoler le cyclopentano-(1'.2')-4.3 hydroxy-3 méthoxy-7 chromanne **4** ainsi que deux autres produits d'ouverture **5** et **6** confirmant ainsi la validité de nos hypothèses (4).

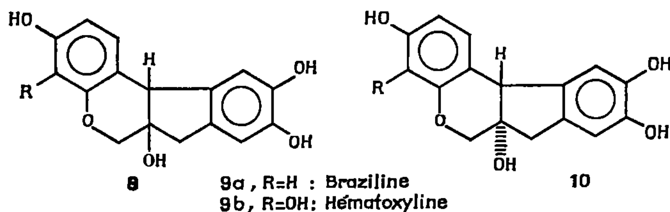
Mais une nouvelle voie d'accès à la braziline et à l'hématoxyline pouvait être également envisagée en partant non pas d'une coumarine, mais d'un

intermédiaire pouvant se former au cours de la réaction, en l'espèce des indano-(1'.2')-4.3 2 H et 4 H chromènes **7** et **8** correspondants.



De fait, l'emploi des chromènes du type **7** comme intermédiaires permettant d'accéder à ces molécules naturelles avait été déjà envisagé par R. Robinson et coll.; toutefois, diverses tentatives d'hydratation de la double liaison en position 3.4 s'étaient soldées par des échecs [5].

Pour le présent travail, l'étude de la molécule **8** n'a pas été retenue. En effet, dans la braziline et l'hématoxyline naturelles, dont la synthèse a été réalisée [[6], [7]], le groupement hydroxyle sur le sommet 3 et l'atome d'hydrogène en position 4 sont en *cis* [[8] à [9]]. Sachant d'autre part que l'addition de ⟩B—H se fait en *cis* et que l'oxydation de la liaison carbone-bore se déroule avec rétention de la configuration [[10], [11]], l'hydroboration de cette molécule aurait par conséquent conduit à un mélange de composés *cis* **9** et *trans* **10**.

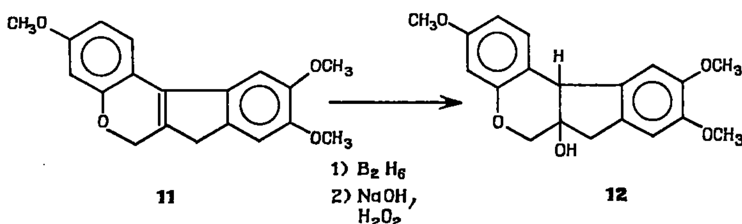


En revanche, un tel résultat se trouvait *a priori* écarté avec la molécule **7**, dans la mesure où seul le dérivé **9** *cis* pourrait se former; de plus, l'éther triméthylique de ce composé **11** était déjà connu et avait été obtenu tant par synthèse totale [12] qu'à partir de la braziline naturelle [13].

Pour l'ensemble de ces raisons, la réaction fut tout d'abord appliquée à la désoxytriméthylbrazilone ou anhydrotriméthylbraziline **11** (éther triméthylique de la molécule **7**), selon une technique aujourd'hui classique [10], ce qui a conduit à la ($\pm$)-triméthylbraziline **12** avec un excellent rendement selon le schéma ci-après.

En effet, l'analyse du mélange réactionnel sur chromatoplaques de gel de silice a permis de constater la présence d'un seul constituant majeur, accompagné de deux autres composés mineurs : l'un moins polaire, identique à la désoxytriméthylbrazilone de départ et l'autre plus polaire, dont l'étude n'a pas été poursuivie.

Le composé majeur, présente le même R_f que la triméthylbraziline obtenue par méthylation de la braziline naturelle et donne lieu à une tâche unique après mélange avec ce dernier et chromatographie sur couches minces. Sa purification a été achevée par trois cristallisations dans l'alcool ; il présente alors un point de fusion de 131-133°C [131-133°C pour la (±)-triméthylbraziline ([5]) et 138-139°C pour le composé naturel ([14])].



L'acétate de la (±)-triméthylbraziline obtenu par hydroboration a un point de fusion de 186-188°C [décrit 185-186°C ([5]) et 187-189°C pour un échantillon de référence aimablement donné par le Professeur O. Dann]. Le point de fusion mélangé des acétates des deux racémiques issus des deux méthodes est de 186-189°C. Enfin l'identité de notre composé avec le produit naturel a été établie par la superposition des spectres infrarouge et de résonance magnétique nucléaire ([15]), il en est de même pour les spectres infrarouge des acétates des deux racémiques et de la triméthylbraziline naturelle.

De toute évidence, un tel résultat montre une fois de plus :

— que la réaction d'hydroboration suivie d'oxydation permet l'hydratation de doubles liaisons, même lorsque celles-ci sont intracycliques et disubstituées par un cycle;

— qu'elle ouvre une nouvelle voie d'accès à la braziline et à l'hématoxyline dont la synthèse est actuellement en cours.

(*) Séance du 15 mai 1972.

(1) B. S. Kirkiacharian et D. Raulais, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 721.
(2) B. S. Kirkiacharian et D. Raulais, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1139.
(3) W. C. Still et D. J. Goldsmith, *J. Org. Chem.*, 35, 1970, p. 2281.
(4) B. S. Kirkiacharian et D. Billet (à paraitre).
(5) W. H. Perkin, J. N. Ray et R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 1928, p. 1504.
(6) F. Morsinoh et R. Robinson, *Tetrahedron*, 25, 1970, p. 281.
(7) O. Dann et R. Hofmann, *Annalen*, 667, 1963, p. 116; *Chem. Ber.*, 98, 1965, p. 1498.
(8) W. D. Ollis et G. G. Clarke, cités dans la référence (6).
(9) J. C. Craig, A. R. Naik, R. Pratt et E. Johnson, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 1537.
(10) G. Zweiffel et H. C. Brown, *Org. Reactions*, 13, 1963, p. 1.
(11) E. L. Allred, J. Sonnenberg et S. Winstein, *J. Org. Chem.*, 25, 1960. p. 26.
(12) W. H. Perkin Jr, J. N. Ray et R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 1927, p. 2094.
(13) A. W. Gilbody et W. H. Perkin, *J. Chem. Soc.*, 1902, p. 1046.
(14) A. W. Gilbody, W. H. Perkin Jr et J. Yates, *J. Chem. Soc.*, 1901, p. 1397.
(15) Spectres de RMN enregistrés dans le service du Professeur M. Plat, Faculté de Pharmacie de Paris.

Laboratoire de Pharmacie chimique,
Faculté Française de Médecine
et de Pharmacie,
B. P. n° 5076, *Beyrouth, Liban.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *La synthèse d'un céto-4' désoxynucléoside.* Note (*) de MM. **Kostas Antonakis** et **Jean Herscovici**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La première synthèse d'un désoxynucléoside porteur d'un groupement cétonique en 4' a été réalisée par oxydation directe d'une désoxy-6' hexosylpurine protégée. La suite de réactions conduisant à la (O-isopropylidène-2'.3'-α-L-rhamnopyrannosulos-4'-yl)-7-théophylline, à partir de la (α-L-rhamnopyrannosyl)-7-théophylline, est décrite.

Après les récentes synthèses d'une hexosulosyl-purine ([1]) (céto-2' hexosylpurine) et d'une désoxyhexosulosylpurine ([2]) que nous avons effectuées par oxydation directe d'hexosylpurines stériquement encombrées, nous rapportons celle du premier nucléoside d'un désoxy-6 céto-4 hexose.

On sait que parmi les antibiotiques nucléosidiques isolés de sources naturelles, un certain nombre possède un sucre branché ou aminé en position 4. Ainsi, les nucléosides de céto-4 sucres constituent des intermédiaires « clés » pour la synthèse de ces antibiotiques.

Par ailleurs, la découverte de l'activité biologique ([3]) de la (désoxy-6' céto-2'-β-L-galactopyrannosyl)-7-théophylline, récemment synthétisée ([2]), qui se révèle inhibitrice de la croissance cellulaire, souligne l'intérêt de cette nouvelle « classe » de nucléosides.

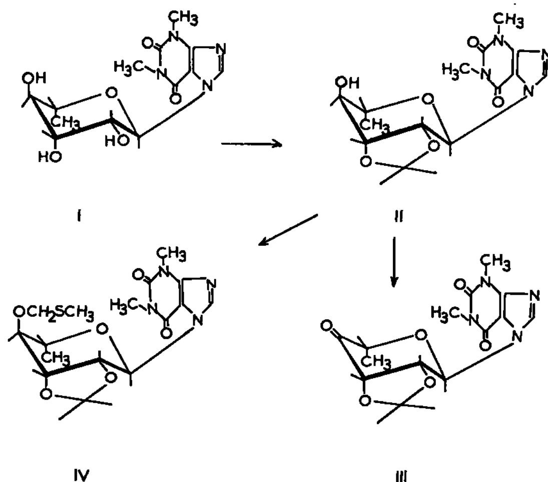
Mais l'introduction d'un groupement cétonique en position 4' présente de nombreuses difficultés en raison des problèmes que pose la réactivité de cette position. Ces problèmes ont été résolus par l'application des modifications que nous avons introduites [([1]), ([2])] pour la récupération du produit du mélange réactionnel et par un temps de réaction extrêmement court.

L'acétalation de la (α-L-rhamnopyrannosyl) théophylline (I) ([4]) en milieu acétonique et en présence d'acide sulfurique a conduit à la (O-isopropylidène-2'.3'-α-L-rhamnopyrannosyl)-7-théophylline (II), F 153°, $[\alpha]_D^{20}$ — 60 ($c = 0,1$, MeOH) c. c. m. $R_f = 0,3$ (acétate d'éthyle).

Le spectre RMN de (II) dans le diméthylsulfoxyde-d_6 a montré une large constante de couplage pour les protons $H_{1'}$ et $H_{2'}$ ($J_{1',2'} = 7$ Hz) ce qui indique que ces protons sont dans une position *trans*-diaxiale. Ceci est entièrement compatible avec la configuration α dans la conformation Cl que nous lui avons assignée, confirmée par le pouvoir rotatoire négatif.

Cette molécule (II) ayant l'hydroxyle en 4' libre a été soumise à une oxydation par le mélange DMSO/DCC ([7]) en présence de trifluoroacétate

de pyridinium ([5]) pendant 1 h à 18°C. La (O-isopropylidène-2'.3'-α-L-rhamnopyrannosulos-4'-yl)-7-théophylline (III) a été isolée, suivant le processus mis au point pour les hexosulosylpurines [([1]), ([2])]. F 76°, $[\alpha]_D^{20}$ — 56 (c = 0,1, MeOH). Ce cétonucléoside s'hydrate facilement pour se transformer en *gem*-diol correspondant. Cette hydratation est la cause des variations du point de fusion que l'on peut observer.



Le spectre infrarouge de ce composé ne présente pas de bande OH à 3 400 cm^{-1} mais une forte bande C=O à 1755 cm^{-1}. Le spectre RMN donne un quadruplet $\delta = 4{,}44.10^{-6}$ pour le proton H_5, qui résulte de la suppression du proton $H_{4'}$. En effet, sur le spectre du nucléoside avant l'oxydation (II) le signal du $H_{5'}$ est un octuplet $\delta = 4.10^{-6}$ provenant des couplages, d'une part avec les $H_{6'}$ du groupement méthyle et d'autre part avec le proton $H_{4'}$.

Il est intéressant de signaler que, comme pour la (O-benzylidène-4.6' O-méthyl-3'-β-D-glucopyrannosulosyl-7-théophylline ([1]), l'action du mélange DMSO/Ac_2O sur (II) n'a pas conduit au cétonucléoside attendu (III) mais au dérivé (O-isopropylidène-2'.3' O-méthylthiométhyl-4'-α-L-rhamnopyrannosyl)-7-théophylline (IV) ; F 146° : RMN ; deux singulets caractéristiques du groupe S-méthyle à $\delta = 2{,}5$ et $4{,}9.10^{-6}$.

Enfin on doit noter qu'en milieu acide cette molécule est moins stable que le premier cétodésoxynucléoside connu ([2]). En effet, dans l'acide chlorhydrique 0,1 N on observe un clivage glycosidique après 5 h de réaction tandis qu'aucune libération de théophylline n'est constatée pour la (O-isopropylidène-3'-4'-β-L-fucosulosyl)-7-théophylline ([2]), dans les mêmes conditions.

Des recherches se poursuivent afin d'établir les propriétés de ce céto-désoxynucléoside [6].

(*) Séance du 5 juin 1972.

([1]) K. ANTONAKIS et F. LECLERCQ, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1197; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2142.

([2]) K. ANTONAKIS et M. J. ARVOR, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1982; K. ANTONAKIS, *Carbohyd. Res.* (sous presse).

([3]) K. ANTONAKIS et J. CHOUROULINKOV, *Comptes rendus*, 273, série D, 1971, p. 2661.

([4]) P. A. LEVÉNE et J. COMPTON, *J. Biol. Chem.*, 114, 1936, p. 9.

([5]) K. E. PFITZNER et J. G. MOFFATT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 3027 et 87, 1965, p. 5670.

([6]) Les analyses élémentaires des composés décrits ont été conformes avec la théorie.

([7]) DCC = dicyclohexylcarbodiimide.

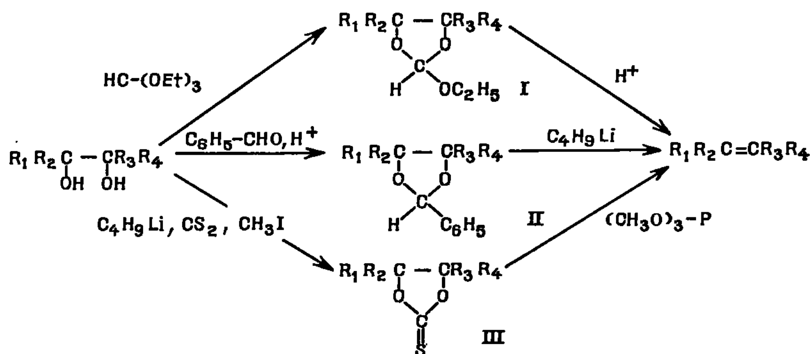
Institut de Recherches Scientifiques
sur le Cancer
associé au C. N. R. S.,
B. P. nº 8,
94800 *Villejuif, Val-de-Marne.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la sélectivité de la préparation d'hydrocarbures éthyléniques* cis *ou* trans *à partir de diols érythro et thréo.* Note (*)

de M. **Michel Guisnet**, Mme **Irène Plouzennec** et M. **Raymond Maurel**, présentée par M. Henri Normant.

Nous avons étudié la sélectivité de la transformation de diols-1.2 en hydrocarbures éthyléniques par l'intermédiaire de quelques dérivés cycliques : éthoxy-2 dioxolannes-1.3, phényl-2 dioxolannes-1.3 et thiocarbonates. Ces réactions ont été appliquées à des diols bisecondaires, secondaires tertiaires et bitertiaires et nous avons obtenu dans tous les cas l'éthylénique correspondant avec rétention totale de configuration, ce qui démontre l'intérêt et la généralité de ces réactions pour la préparation sélective des isomères *cis* et *trans* des hydrocarbures éthyléniques.

Dans le cadre d'un travail centré sur la recherche de préparations sélectives d'oléfines tri et tétrasubstituées *cis* ou *trans*, nous avons étudié la formation et la décomposition de composés cycliques de diols-1.2 : éthoxy-2 dioxolannes-1.3 I ([1]), phényl-2 dioxolannes-1.3 II ([2]), thiocarbonates III ([3]).



Dans tous les travaux publiés jusque-là, ces réactions ont été appliquées seulement à des diols bisecondaires; il y a alors formation de l'oléfine correspondante avec rétention parfaite de configuration. On pouvait craindre que dans le cas où l'une ou les deux fonctions alcools sont tertiaires, la première ou la deuxième étape ne soit plus stéréospécifique par suite du passage éventuel par un carbocation. Pour préciser ce point, nous avons étudié les trois réactions ci-dessus sur les cinq diols suivants : heptane-diol-2.3 érythro et thréo (bisecondaires), méthyl-3 pentane-diol-2.3 érythro et thréo (secondaires tertiaires) et diméthyl-3.4 hexane-diol-3.4 méso (bitertiaire).

Les méthyl-3 pentane-diols-2.3 et les heptane-diols-2.3 sont préparés par hydroxylation de l'oléfine correspondante, soit par action de l'acide performique [4], soit par action du permanganate de potassium [5]. Le diméthyl-3.4 hexane-diol-3.4 méso solide est séparé par cristallisations successives du mélange (*d*-l, méso) obtenu par réduction duplicative de la butanone [6].

TABLEAU

Diol	Préparation	Composition de l'éthylénique (%) (a)	(b)	(c)
Heptane-diol-2.3 érythro	HCO_3H + heptène-2 (99 % *trans*)	98 *cis* 2 *trans*	– –	96 *cis* 4 *trans*
Heptane-diol-2.3 thréo	HCO_3H + heptène-2 (96 % *cis*)	95 *trans* 5 *cis*	95 *trans* 5 *cis*	94 *trans* 6 *cis*
Méthyl-3 pentane-diol-2.3 érythro	HCO_3H + méthyl-3 pentène-2 (99 % *trans*)	80 *cis* 20 *trans*	– –	80 *cis* 20 *trans*
	$KMnO_4$ + méthyl-3 pentène-2 (99 % *cis*)	99 *cis* 1 *trans*	99 *cis* 1 *trans*	95 *cis* 5 *trans*
Méthyl-3 pentane-diol-2.3 thréo	$KMnO_4$ + méthyl-3 pentène-2 (99 % *trans*)	98 *trans* 2 *cis*	– –	96 *trans* 4 *cis*
Diméthyl-3.4 hexane-diol-3.4 méso	Réduction duplicative cristallisation	98 *cis* 2 *trans*	98 *cis* 2 *trans*	98 *cis* 2 *trans*

(a) éthoxy-2 dioxolanne-1.3; (b) phényl-2 dioxolanne-1.3; (c) thiocarbonate.

Notons que s'il est facile d'établir la pureté des diols bisecondaires et de leurs intermédiaires cycliques par exemple par RMN [7], il n'en est pas de même pour les diols secondaires tertiaires et bitertiaires et la vérification de la sélectivité des étapes de formation et de décomposition des dérivés cycliques n'a été faite que sur les hydrocarbures éthyléniques finalement obtenus. Nous reportons cette sélectivité pour les trois réactions dans le tableau.

Les deux étapes de la réaction sont donc, dans tous les cas, stéréospécifiques et le mécanisme ne fait pas intervenir de carbocation même si les fonctions alcools sont tertiaires.

Ces réactions qui se font avec un bon rendement (60 à 90 %) pour les éthoxy-2 dioxolannes-1.3 présentent un intérêt certain pour la synthèse des hydrocarbures éthyléniques. On sait, en effet, la difficulté de séparation

des mélanges d'isomères éthyléniques géométriques et de position obtenus dans les réactions d'élimination couramment utilisées au laboratoire. Par exemple, la déshydratation du diméthyl-3.4 hexanol-3 conduit à cinq isomères, de températures d'ébullition comprises entre 112 et 120°C et séparables uniquement par chromatographie préparative. Le diméthyl-3.4 hexane-diol-3.4 méso (isolé par cristallisation) conduit au seul diméthyl-3.4 hexène-3 *cis*.

On notera enfin que l'on peut utiliser cette série de réactions pour vérifier la sélectivité des méthodes d'hydroxylation d'hydrocarbures éthyléniques.

Nous avons pu ainsi confirmer que l'hydroxylation par le permanganate de potassium est toujours sélective mais que celle par l'acide performique conduit parfois à un mélange comme cela est d'ailleurs signalé par d'autres auteurs (8).

(*) Séance du 24 mai 1972.

(1) G. Crank et F. N. Eastwood, *Austral. J. Chem.*, 17, 1964, p. 1392.
(2) K. Darrell Berlin, B. S. Rathore et M. Peterson, *J. org. Chem.*, 30, 1965, p. 226.
(3) E. J. Corey, F. A. Carey et R. A. E. Winter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 934.
(4) A. I. Vogel, *Pratical Organic Chemistry*, 3e édition, Longman, Londres, p. 894.
(5) K. B. Wibero et K. A. Saegebarth, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 2822.
(6) W. Reeve et M. Karickhoff, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 6053.
(7) G. Dana, J. Chuche et M. R. Monot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3308.
(8) A. Lebouc, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 4099.

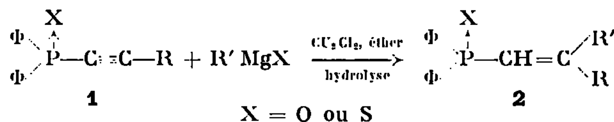
Groupe de Recherches
sur la Catalyse en Chimie organique,
Université de Poitiers,
40, *avenue du Recteur-Pineau,*
86000 *Poitiers, Vienne.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivité des ylures-carbanions issus de l'addition 1-4 des cuprates organiques sur les oxydes et sulfures de phosphines acétyléniques. Formation des alcools allyliques par addition de l'aldéhyde benzoïque sur ces intermédiaires.* Note (*) de MM. **Michel Simalty** et **Joaquim José Moura Ramos**, présentée par M. Henri Normant.

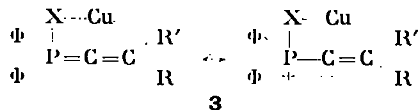
L'action des cuprates aliphatiques et aromatiques sur les oxydes et les sulfures de phosphines α-acétyléniques conduit, par addition 1-4, aux systèmes cumulés qui sont des ylures-carbanions du type Wittig-Horner. Ces derniers additionnent l'aldéhyde benzoïque en donnant les alcools allyliques correspondants. Aucune élimination conduisant aux carbures alléniques n'a été observée.

L'action du phényllithium (C_6H_5Li) sur l'oxyde de diphénylphényléthynylphosphine ($\Phi_2P(O)-C\equiv C-\Phi$) donne lieu à la formation de l'oxyde de triphénylphosphine et de phényléthynyllithium, donc à une réaction d'addition 1-2 sur la fonction oxyde de phosphine suivie de l'élimination du lithien acétylénique [1].

En revanche, l'addition des magnésiens sur les oxydes et les sulfures **1** en présence de chlorure cuivreux, comme catalyseur, conduit, après hydrolyse, aux produits **2** [2]



Il est connu que les cuprates donnent des additions 1-4 sur les cétones éthyléniques ou acétyléniques [3]; il paraît probable que les produits **2** résultent de ce type d'addition sur les acétyléniques **1**. Les intermédiaires de ces réactions seraient donc des ylures-carbanions du type de Wittig-Horner [[3], [4]] :



Afin de vérifier cette hypothèse nous avons fait agir sur cet intermédiaire l'aldéhyde benzoïque. Si ce produit a effectivement une structure telle que **3** nous devrions obtenir une bétaïne de Wittig-Horner **5**.

Les cuprates ont été obtenus par action de CuI sur les magnésiens préparés dans l'éther [5]. Les solutions de composé **1** sont additionnés et les mélanges réactionnels portés à ébullition pendant 4 h. C'est alors qu'intervient l'addition de l'aldéhyde benzoïque. Après l'hydrolyse, les produits résultant de ces additions, qui se forment avec des rendements de 45-60 % (le complément à 100 % est constitué essentiellement de

matières premières), ont été isolés et caractérisés par analyse élémentaire, spectres infrarouges et RMN. Le tableau I rassemble les points de fusion et les données les plus caractéristiques des spectres infrarouges; le tableau II rassemble les données de l'analyse des spectres RMN.

TABLEAU I

Réf.	R	R′	F (°C)	ν OH (cm⁻¹)	ν P → O (cm⁻¹)
4 *a*.........	CH_3	CH_3	210	3 200	1160
4 *b*.........	{ CH_3 / C_6H_5	C_6H_5 / CH_3 }	236	3 200	1160
4 *c*.........	CH_3	CH_3	175	3 400	
4 *d*.........	C_6H_5	C_6H_5	207	3 550	
4 *e*.........	{ C_6H_5 / CH_3	CH_3 / C_6H_5 }	224	3 350	

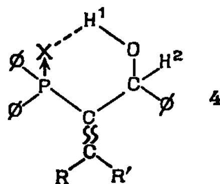
TABLEAU II

	Déplacements chimiques (10^{-6})			Constantes de couplage			
Réf.	H^1	H^2	CH_3	H^1—H^2	P—H^2 (*)	P—CH_3	Solvant
	Massif à			Massif			
4 *a*...	5,9	5,95	1,62 et 2,05	–	20	2,2	$CDCl_3$
	5,97	5,53	1,79 et 1,86	6	17	2,2	DMSO
4 *b*...	5,9	5,37	1,89	9	23	2,4	$CDCl_3$
	5,9	5,68	2,12	6	24	2,4	DMSO
4 *c*...	3,17	5,68	1,78 et 1,86	7	17,5	2,2	$CDCl_3$
4 *d*...	3,48	5,79	–	8,5	17,5	–	$CDCl_3$
		Massif à					
4 *e*...	2,7	5,4	2,15	9	24	2,4	$CDCl_3$
	5,75	5,4	2,15	5	24	2,4	DMSO

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un appareil « Varian » A 60, étalon interne TMS.

(*) Les valeurs de P—H^2 ont été déterminées par échange du proton alcoolique H^1 avec le deutérium (D_2O).

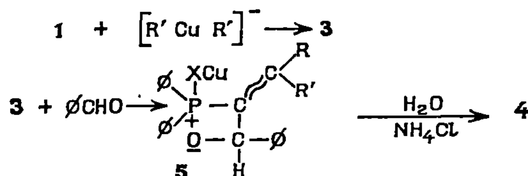
Ces déterminations permettent d'attribuer aux produits obtenus la structure **4** :



Ce sont des alcools secondaires allyliques portant sur le carbone 2 un groupement Φ_2P (X)—. Dans tous les cas, un seul produit a été isolé par cristallisation. De ce fait, la géométrie de la double liaison n'a pas pu

être déterminée pour le moment pour les produits **4** *b* et **4** *e*. Nous avons constaté un certain degré d'association intramoléculaire du proton alcoolique, association qui est plus forte dans le cas où X = O (la fréquence de vibration de la bande O—H est inférieure dans le cas des oxydes).

Nous avons donc montré que l'intermédiaire de la réaction d'addition des cuprates était bien l'ylure de type **5**; par conséquent, les étapes de la réaction globale peuvent être schématisées de la façon suivante :



5 est une bétaïne du type Wittig-Horner. Cependant, dans la réaction que nous étudions, cette bétaïne est stable dans le milieu réactionnel : en effet, nous n'avons pas observé d'élimination d'acide diphénylphosphinique ou diphénylthiophosphinique ni la formation d'hydrocarbures alléniques, aboutissement de la deuxième étape de la réaction de Wittig-Horner. Il est probable que cette stabilité de la bétaïne **5** est due à la nature du métal (7).

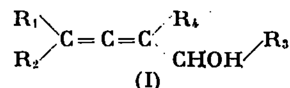
(*) Séance du 29 mai 1972.

(1) W. Smadja, M. Simalty-Siematycki et Ch. Prévost, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 971.
(2) A. M. Aguiar et J. R. Ireland, *J. Org. Chem.*, 34, 1969, p. 4030-4031.
(3) J. F. Normant, *Synth.*, 2, 1972, p. 63.
(4) A. W. Johnson, *Ylid Chemistry*, Academic Press, 1966, p. 193-216.
(5) H. Rivière, Communication personnelle.
(6) L. J. Bellamy, *The infra-red spectra of complex molecules*, Methuen and Co. Ltd, Londres, 1962, p. 311.
(7) Travail effectué avec la collaboration technique de Mme Rose Fugnitto.

Groupe de Recherche n° 12,
C. N. R. S.,
2, rue Henri-Dunant,
91320 Thiais,
Val-de-Marne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivité du système allénique dans quelques réactions sigmatropiques d'ordre* (3-3). Note (*) de MM. **Pierre Cresson** et **Michel Huché**, présentée par M. Henri Normant.

Quelques alcools α-alléniques simples



ont été engagés dans des réactions du type Cope Claisen. Ils conduisent aux composés diéniques-1.3 attendus.

La participation de substrats alléniques dans les réactions du type Cope Claisen a été relativement peu étudiée.

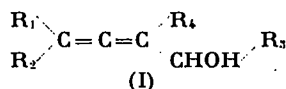
Outre les rares exemples relevés dans la littérature (dans lesquels l'allène apparaît d'ailleurs comme un intermédiaire), il faut mentionner cependant les travaux de Brandsma et de ses collaborateurs relatifs aux réarrangements du type thio-Claisen ([1]).

Pourtant, si l'on considère le motif heptatriène-1.2.6, la sigmatropie (3-3) semble être facilitée par le gain d'une conjugaison et la variation entropique du système.



Ceci se traduit par une diminution de l'énergie d'activation ([2]) (par rapport aux E_a habituellement observées) de l'ordre de 6 kcal/mole. Nous avons donc étudié la réactivité de quelques alcools α-alléniques (I) dans des réactions du même type.

La synthèse des alcools



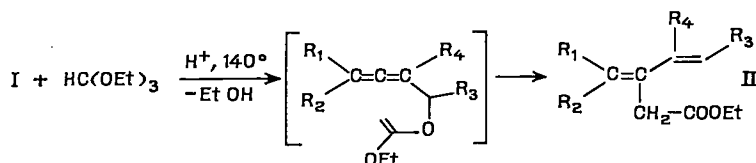
a été réalisée selon des méthodes classiques, par réduction à l'hydrure double ([3]) ou attaque d'un organomagnésien ([4]), des supports acétyléniques convenables.

a. Action de l'orthoacétate d'éthyle. — La réaction, proposée en 1970 par Johnson et ses collaborateurs ([5]), appliquée à des alcools allyliques,

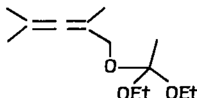
permet d'accéder à des oléfines di- ou trisubstituées, possédant une stéréochimie bien déterminée.

Les alcools acétyléniques conduisent avec des rendements variables ([6]) aux composés alléniques correspondants.

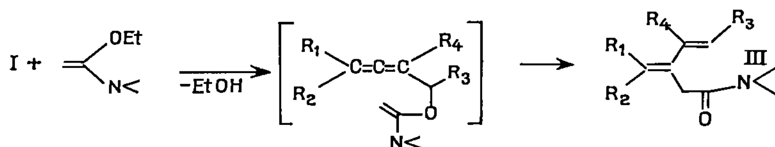
Les alcools (I) donnent les esters diéniques (II) attendus résultant d'une sigmatropie (3-3).



Il faut noter, dans cette réaction, la formation concomitante d'une proportion importante (32 % pour $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$) d'ortho-ester mixte.



b. L'action de l'O-N acétal de cétène, réalisée dans des conditions tout à fait douces, — 10 à 0°, sans catalyseur, à la différence de la réaction précédente, permet d'obtenir les amides diéniques attendus (III) avec des rendements convenables, 60 à 70 %.



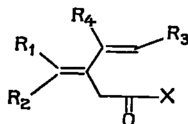
Dans ces deux réactions, la double liaison en β de l'hydroxyle, participe normalement à la sigmatropie comme si elle était isolée, l'hybridation *sp* du carbone changeant vraisemblablement assez peu le recouvrement des orbitales intéressées, par rapport à celles d'un système allylique simple.

Par contre, l'orbitale *p* du carbone central allénique ne participant pas au réarrangement interfère probablement, dans l'état de transition, avec les deux orbitales *p* des carbones sp_2 du groupe cétène.

Lorsque $R_3 \neq H$, $R^4 = H$, la double liaison créée par la réaction est uniquement *trans* (infrarouge : δCH, 960 cm^{-1}, $J_{H-H} = 16.10^{-6}$). Ceci confirme la stéréosélectivité du réarrangement; les interactions 1-3 entre les groupes éthoxyle (ou diméthylamino) et R_3 qui se développent dans l'état de transition ([5]) en sont partiellement responsables.

Il est probable également que la double liaison terminale allénique augmente la rigidité de cet état, pseudocyclique, et favorise la stabilisation de R_3 dans la position équatoriale.

Nous donnons ci-dessous quelques constantes physiques relatives aux esters et amides (II) et (III) :



Esters et amides diéniques

R_1	R_2	R_3	R_4	X	É (O°C/mm Hg)	n_D^{20}	λ (EtOH) (max, mμ)	ε
H	H	H	H	OEt	$70/_{30}$	1,4460	221	17 000 (**)
CH_3	CH_3	CH_3	H	OEt	$96/_{10}$	1,4608	238	11 000 (*)
H	H	H	H	$N(CH_3)_2$	$60/_{10^{-3}}$	1,4974	218	19 000 (**)
CH_3	CH_3	CH_3	H	$N(CH_3)_2$	$96/_{10^{-2}}$	1,5138	240	23 000
H	H	H	CH_3	$N(CH_3)_2$	$95/_{1,5}$	1,5000	222	32 000
H	H	CH_3	H	$N(CH_3)_2$	$74/_{0,02}$	1,5056	227	29 000 (**)
CH_3	CH_3	C_6H_5	H	$N(CH_3)$	F 99°	–	290	34 000

(*) Produit non purifié.

(**) Il faut noter en infrarouge une bande d'absorption $\nu_{C=C}$ fine et intense, à 1600 cm^{-1}, caractéristique du système diénique.

(*) Séance du 29 mai 1972.

(1) L. BRANDSMA, P. J. W. SCHUIJL, D. SCHUIJL-LAROS, J. MEIJER et H. E. WIJERS, *Int. J. Sulfur. Chem.*, B, 6, 1971, p. 1 et 85 (et références citées).

(2) H. M. FREY et R. WALSH, *Chem. Rev.*, 1969, p. 103.

(3) J. S. COWIE, P. LANDOR et S. R. LANDOR, *Chem. Comm.*, 1969, p. 541.

(4) S. GELIN, R. GELIN et M. ALBRAND, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1183.

(5) W. S. JOHNSON, L. WERTHEMANN, W. R. BARTLETT, T. J. BROCKSON, T. LI, D. J. FAULKNER et M. R. PETERSEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, (3), 1970, p. 741.

(6) J. K. CRANDALL et G. L. TINDELL, *Chem. Comm.*, 1969, p. 1411.

Ecole Nationale Supérieure de Chimie,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75005 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse dans la série des polycétones-δ.* Note (*) de Mme **Jacqueline Férard-Brunner**, MM. **Maurice Keravec** et **Pierre-François Casals**, présentée par M. Henri Normant.

La présente Note décrit la synthèse de dicétones-δ (nonanc dione-2.6; undécane dione-4.8), de tricétoncs-δ, δ (undécane trione-2.6.10; tridécane trione-2.6.10) d'une tétracétone δ, δ, δ : la pentadécane tétrone-2.6.10.14, ainsi que celle de certains de leurs dérivés où un ou plusieurs groupes carbonyle sont protégés sous forme de dioxolannes. Les propriétés spectrales caractéristiques (infrarouge, ultraviolet, RMN, effets de solvants) ainsi que la cyclisation de ces composés sont également décrites.

L'étude de l'« isocaoutchouc », macromolécule polyisoprénique isomère du caoutchouc naturel et présentant la répétition de l'unité monomère « exométhylénique » (A) suivante :



qui a été obtenu et décrit il y a quelque temps [1] nous a amenés à disposer de différents modèles de ce polymère, à savoir des polyènes linéaires dont la molécule renferme deux, trois, quatre motifs (A). Nous avons ainsi été conduits à synthétiser les hydrocarbures suivants : le dipropyl-2.6 heptadiène-1.6 représentant deux motifs, le triméthylènc-4.8.12 pentadécane (trois motifs) et le tétraméthylène-4.8.12.16 nonadécane (quatre motifs). La meilleure technique d'obtention de ces polyènes nous a paru être l'application de la réaction de Wittig [2] aux polycétones-δ correspondantes. Nous pensons par ailleurs que l'étude de la fragmentation par irradiation dans l'ultraviolet de ces polycétones-δ, pourra aider à l'élucidation des mécanismes de photo-oxydation des polyisoprènes [3]. Nous avons entrepris à cette fin l'étude photochimique de plusieurs de ces polycétones-δ. Nous décrivons dans la présente Note la synthèse et les caractéristiques de quelques polycétones-δ libres ou partiellement protégées sous forme d'éthylène acétals (*fig.* 1) : nonane dione-2.6 (I), undécane dione-4.8 (II),

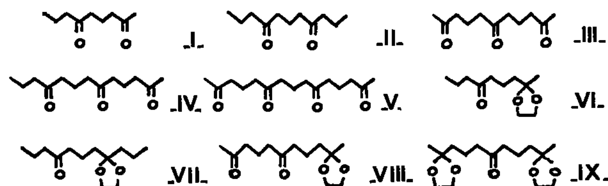


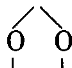
Fig. 1

undécane trione-2.6.10 (III), tridécane trione-2.6.10 (IV), pentadécane tétrone-2.6.10.14 (V), nonane dione-2.6 mono (éthylène acétal)-2 (VI), undécane dione-8.4 mono (éthylène acétal) (VII), undécane trione-2.6.10

mono (éthylène acétal) (VII), undécane trione-2.6.10 mono (éthylène acétal)-2 (VIII), undécane trione-2.6.10 bis (éthylène acétal)-2.10 (IX).

La principale méthode de préparation que nous avons utilisée met en jeu la séquence résumée dans la figure 2 [[4], [5], [6]].

Les cyclopentanols (XIII) sont formés comme cela a déjà été signalé [7] selon une entrée *trans* prépondérante de R′. L'examen des cas étudiés [$R' = CH_3$, C_3H_7, $(CH_2)_3—C—CH_3$] montre que le pourcentage d'entrée



trans du groupe R′ croît en même temps que l'encombrement de ce groupe en accord avec [7]. La déshydratation des cyclopentanols (opérée avec précaution dans le cas d'acétals δ-hydroxylés facilement cyclisables)

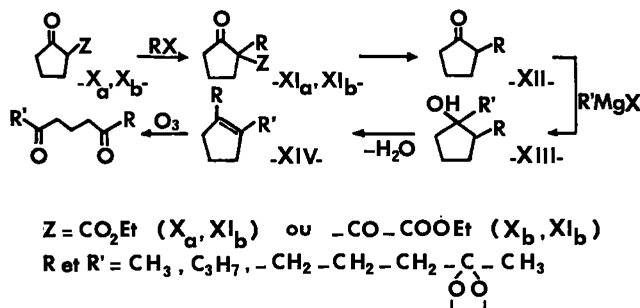


Fig. 2

fournit en majorité les cyclopentènes distribués (XIV). L'ozonation en présence de pyridine [8] des cyclopentènes (XIV) conduit aux polycétones-δ attendues. Cette méthode générale (malgré sa longueur dans certains cas) présente trois avantages :

1° Sa généralité : elle permet d'atteindre des dicétones-δ ($R = R' =$ alkyle), des tricétones-δ ($R =$ alkyle, $R' = —(CH_2)_3—CO—R''$), des tétracétones-δ (R et $R' = —(CH_2)_3—CO—R''$). Nous nous sommes limités ici à des bouts de chaîne méthyle ou propyle qui sont ceux présentant le plus d'intérêt en vue de la synthèse des modèles et de l'étude photochimique.

2° La possibilité d'obtenir ces polycétones sous forme partiellement acétalisée. Ces dérivés sont inconnus pour la plupart et intéressants pour l'étude de la réaction de Wittig.

3° Le dernier stade s'effectuant en milieu neutre, on évite ainsi la cyclisation des polycétones-δ en cyclohexène-2 ones, très aisée en milieu acide ou basique.

L'action du magnésien de l'éthylène acétal de la chloro-1 pentanone-4 [6] sur des dérivés carboxylés, suivie d'oxydation de l'alcool formé en milieu neutre par le complexe CrO_3-pyridine dans CH_2Cl_2 selon [9] nous a permis

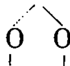
d'obtenir (VI) (à partir du butyraldéhyde) puis (I) par hydrolyse, et (IX) (à partir du formiate d'éthyle), puis (IV) par l'hydrolyse.

Les caractéristiques principales de composés non encore décrits sont les suivantes [11] :

Méthyl-1 *propyl*-2 *cyclopentanol* (XIII, R = CH_3H_7 ; R' = CH_3). L'action de CH_3MgI sur (XII) (R = C_3H_7) nous a donné un mélange de 64 % d'alcool *trans* et 36 % d'alcool *cis* (dosage par CPV et RMN). Le mélange présente, $É_{13}$ 90-91° ; n_D^{25} 1,4535. Infrarouge : ν (OH) = 3 400 cm^{-1}.

Dipropyl-1.2 *cyclopentanol* (XIII, R = R' = n C_3H_7), par action de C_3H_7MgI sur (XII) (R = C_3H_7) nous obtenons un mélange de 80 % d'alcool *trans* et 20 % d'alcool *cis* (CPV et RMN). $É_{0,3}$ 64-66°C ; n_d^{18} 1,4605. Infrarouge : ν (OH) = 3 450 cm^{-1}.

Propyl-2 (*éthylène dioxo*-4 *pentyl*)-1 *cyclopentanol* (XII, R = C_3H_7 ; R' = $-(CH_2)_3-C-CH_3$). L'action du magnésien de l'éthylène acétal



de la chloro-1 pentanone-4 sur (XII) (R = C_3H_7) nous a fourni un mélange des isomères *trans* (85 %) et *cis* (15 %) de cet alcool (dosés par CPV et RMN) de caractéristiques : $É_{0,1}$ 130-132° ; n_D^{25} 1,4715. Infrarouge : ν (OH) = 3 480 cm^{-1} ; ν (C—O) = 1050-1070 cm^{-1} (dioxolanne).

Nonane dione-2.6 (I). Solide, F 26,27°C ; $É_{10}$ 110-111°C. Bis-dinitro-2.4 phénylhydrazone, F 159-160°C. Infrarouge : ν (C=O) = 1710 cm^{-1}. Ultraviolet (hexane) : λ_{max} = 281 nm, ε = 42. La cyclisation en milieu basique conduit à un mélange de 75 % de méthyl-3 éthyl-2 cyclohexène-2 one [ν (C=O) = 1665 cm^{-1} ; ν (C=C) = 1625 cm^{-1} ; $\lambda_{max}^{ethanol}$ = 244 nm ; ε = 13 400 et 309 nm, ε = 80] et 25 % de propyl-3 cyclohexène-2 one [$\lambda_{max}^{ethanol}$ = 235 nm].

Undécane dione-4.8 (II). Cette dicétone a déjà été préparée par divers auteurs [10] qui ne citent aucune caractéristique spectrale. Nous notons F 54°C. Bis-dinitro-2.4 phénylhydrazone, F 165°C. Infrarouge : ($CHCl_3$) : ν (C=O) = 1710 cm^{-1}. Ultraviolet (hexane) : λ_{max} = 278 nm ; ε = 50. RMN : triplet ; δ = 0,90.10^{-6} ; 6 H ($C\underline{H}_3-CH_2-CH_2$), multiplet, δ = 1,62.$10^{-6}$; 6 H (CH_2 en β de CO) ; multiplet, δ = 2,30.10^{-6} ; 8 H (CH_2 en α de CO).

Undécane trione-2.6.10 (III). Solide, F 90-91°C. Infrarouge ($CHCl_3$) : ν (C=O) = 1710 cm^{-1}. Ultraviolet (éthanol) : 275 nm ; ε = 194. Le traitement en milieu basique ou acide conduit à un mélange d'(oxo-4 pentyl)-3 cylohexène-2 one et de (cyclohexanone-3) spiro-méthyl-3 dihydro-1'.6' (4 H) pyranne.

Méthyl-2 (*oxo*-4 *heptyl*)-2 *dioxolanne*-1.3 (VI). Liquide incolore, $É_{0,2}$ 86-87° ; n_D^{22} 1,4455. Infrarouge : 1710 cm^{-1} ; [ν(C=O)] = 1050-1080 cm^{-1} (dioxolanne). Ultraviolet (hexane) : λ_{max} = 280 nm ; ε = 34. L'hydrolyse acide

conduit à (I) et les réactifs de la fonction cétone fournissent les bis-dérivés de (I).

Undécane trione-2.6.10 *bis* (*éthylène acétal*)-2.10 (IX). Solide incolore, F 44-45°C. Infrarouge : 1715 cm^{-1}, [ν (C=O)] = 1075 cm^{-1} (dioxolanne). Ultraviolet (hexane : λ_{max} = 280 nm; ε = 7. L'hydrolyse acide conduit à (VIII), puis à (III) et les réactifs de la fonction cétone fournissent les mono et bis dérivés de la tricétone (III).

La description des composés (IV), (V), (VII), (VIII) fera avec celle de penta et hexa-cétones-δ l'objet d'une prochaine Note.

Effet de solvants en RMN sur les polycétones-δ. — Nous avons déterminé les effets de solvants $\Delta\delta = \delta\,(CDCl_3)$, $\delta\,(C_6H_6)$ et $\Delta\delta = \delta\,(CCl_4)$, δ-pyridine sur les cétones (I), (II), (III) ainsi qu'aux fins de comparaison sur la pentanone-2 et sur l'heptane dione-2.6. Les valeurs trouvées $\Delta\delta'$ sont toujours comme cela est classique inférieures à $\Delta\delta$ quel que soit le nombre de groupes carbonyle. Les variations de $\Delta\delta$ et $\Delta\delta'$ le long de la chaîne ([12]) suggèrent que les chaînes des polycétones-δ étudiées se replient en spirale sur elles-mêmes (du moins en solution dans les solvants utilisés) de façon que les groupes carbonyle se disposent de façon antiparallèle. Cette conformation en spirale paraît exister également pour la polycétone intramoléculaire obtenue par ozonation de l'isocaoutchouc.

(*) Séance du 5 juin 1972.

([1]) C. P. Pinazzi et J. Brossas, *Die Makromol. Chem.*, 122, 1969, p. 105.

([2]) G. Wittig et U. Schollkopf, *Chem. Ber.*, 87, 1954, p. 1318.

([3]) G. H. Hartley et J. E. Guillet, *Macromolécules*, 1, 1968, p. 165 et 413; 3, 1970, p. 224.

([4]) A. Kotz et L. Hesse, *Ann. Chem.*, 342, 1905, p. 306.

([5]) (*a*) G. Chordoglu, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 43, 1934, p. 35; (*b*) J. G. Hildebrandt et M. T. Bogert, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 1936, p. 650.

([6]) C. Feugeas, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2568.

([7]) (*a*) J. P. Battioni, M. L. Capmau et W. Chodkiewicz, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 976; (*b*) J. P. Battioni et W. Chodkiewicz, *Ibid.*, 1971, p. 1824.

([8]) J. M. Conia, P. Leriverend et J. L. Rippoll, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 1803.

([9]) R. Ratcliffe et R. Rodehorst, *J. Org. Chem.*, 35, 1970, p. 4000.

([10]) (*a*) E. E. Blaise, *Comptes rendus*, 173, 1921, p. 313; (*b*) E. E. Blaise et M. Montagne, *Ibid.*, 180, 1925, p. 1345; (*c*) J. Hooz et D. M. Gunn, *Chem. Communications*, 1969, p. 139; (*d*) W. Ried et W. Kunstmann, *Chem. Ber.*, 100, 1967, p. 605.

([11]) Tous les produits décrits ici ont une analyse élémentaire et des spectres de RMN en accord avec la structure admise.

([12]) Les valeurs expérimentales paraîtront dans un prochain Mémoire.

Faculté des Sciences
du Mans,
Laboratoire de Physicochimie
et Photochimie organiques,
72017 *Le Mans-Cedex,*
Sarthe.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du chlorure de nitrosyle sur le diphényl-1.1 propène-1*. Note (*) de MM. Gérard Belot et Roger Perrot, présentée par M. Henri Normant.

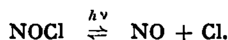
La détermination de la structure d'un dérivé à la fois chloré et nitré provenant de l'action du chlorure de nitrosyle sur le diphényl-1.1 propène-1 et l'analyse des gaz qui se forment permettent d'envisager un processus de réaction du chlorure de nitrosyle sur une oléfine.

Toutes les tentatives de préparation du nitrosochlorure du diphényl-1.1 propène-1 par action du chlorure de nitrosyle sur l'oléfine sont restées vaines.

Par contre, cette réaction, conduite à la température ordinaire et à la lumière solaire, donne naissance à un dérivé chloré et nitré avec un rendement de 15 à 20 % [1].

Nous nous sommes proposé d'étudier la structure de ce composé et d'analyser les gaz formés au cours de cette réaction qui sont essentiellement de l'azote et du monoxyde d'azote accompagnés d'une petite quantité de monoxyde de diazote.

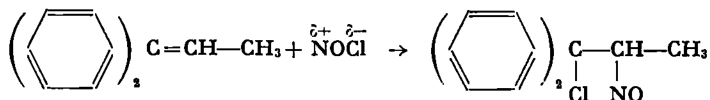
Le fait que la lumière solaire et un excès de chlorure de nitrosyle améliorent le rendement en produit chloronitré suggère que la réaction procède d'un mécanisme homolytique dont la première étape est la dissociation du chlorure de nitrosyle :



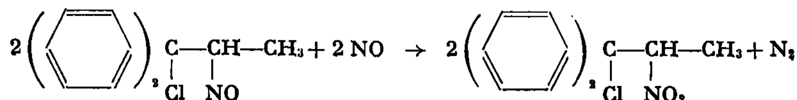
$$NOCl \overset{h\nu}{\rightleftharpoons} NO + Cl.$$

Mais la structure du produit obtenu est telle que ce mécanisme ferait apparaître un radical secondaire très peu stable donc improbable.

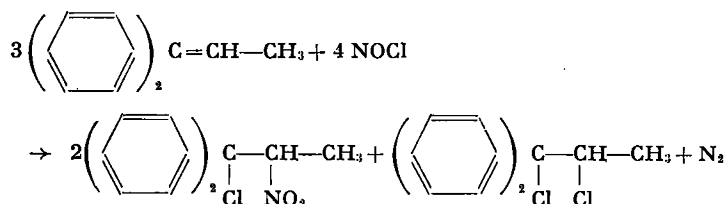
Nous avons donc été amenés à envisager la formation préalable du nitrosochlorure selon le mécanisme hétérolytique classique :



suivie d'une oxydation par le monoxyde d'azote ou l'excès de chlorure de nitrosyle; le schéma suivant faisant intervenir le monoxyde d'azote rend compte de l'apparition d'azote :



Le mécanisme exact de la formation du dérivé chloré et nitré n'est pas établi avec certitude, mais un schéma global déjà envisagé par l'un de nous pour d'autres oléfines ([1]) peut être proposé :



Il n'a pas été possible d'isoler le dérivé dichloré dans les résidus de la réaction qui nous intéresse mais la teneur en élément chlore laisse supposer sa présence.

Préparation de l'oléfine. — On prépare le diphényl-1.1 propène-1 selon les indications données par Klages ([2]) en faisant agir le bromure d'éthylmagnésium sur la benzophénone, puis en déshydratant le carbinol obtenu. F 48° (alcool); spectre infrarouge : $\nu_{C=C} = 1663\ cm^{-1}$.

Action du chlorure de nitrosyle sur l'oléfine dans le tétrachlorure de carbone. — On obtient le chloro-1 nitro-2 diphényl-1.1 propane; F 103° ($CHCl_3$ + ligroïne); Rdt 15 %; $C_{15}H_{14}NO_2Cl$, M 275,5 (trouvé 271); calculé %, N 5,08; Cl 12,88; trouvé %, N 5,20; Cl 12,90; spectre infrarouge : $\nu_{s\,NO_2} = 1362\ cm^{-1}$, $\nu_{as\,NO_2} = 1563\ cm^{-1}$.

RMN (60 MHz, $CDCl_3$, parties par million, référence interne TMS) :

1,78 (doublet, 3 H, CH_3, $J_{CH-CH_3} = 6{,}5$ Hz);

5,83 (quartet, 1 H, CH, $J_{CH-CH_3} = 6{,}5$ Hz);

7,43 (multiplet, 10 H, CH aromatiques).

Le déplacement vers les champs faibles du signal CH laisse supposer que le carbone considéré porte un groupement électroattracteur.

Cette même réaction effectuée en tube scellé, dans des conditions expérimentales identiques, permet une analyse par chromatographie des gaz formés ([3]) qui donne les résultats suivants exprimés en pourcentage d'azote initial :

% N sous forme N_2 : 58
% N sous forme NO : 17
% N sous forme N_2O : 1
} soit 76 % de l'azote initial.

Semi-microhydrogénation du dérivé chloronitré. — En présence de palladium sur charbon dans l'acide acétique pur, la fixation d'hydrogène est très rapide au début de la réaction qui s'achève en 20 mn.

Substance : 20,9 mg; V_0 hydrogène fixé : 6,72 cm³; V_0 hydrogène théorique : 6,79 cm³. Ceci correspond effectivement à 4 H_2 par mole de dérivé chloronitré.

Dosage potentiométrique des chlorures après hydrogénation : 1,81 cm^3 $AgNO_3$ 0,04 N soit : 2,57 mg de Cl; calculé : 2,69 mg de Cl.

Réduction du dérivé chloronitré. — Par le tétrahydruroaluminate de lithium, selon une méthode utilisée depuis longtemps dans notre laboratoire pour réduire les nitrosochlorures ([4]).

On obtient le dérivé benzoylé de l'amine : F 200°; litt. ([5]) F 203°. $C_{22}H_{21}NO$, M 315; calculé %, C 83,80; H 6,66; N 4,44; O 5,08; trouvé %, C 83,01; H 6,90; N 4,42; O 5,61; spectre infrarouge $\nu_{C=O} = 1632\ cm^{-1}$, $\nu_{N-H} = 3\,295\ cm^{-1}$.

RMN (60 MHz, DMSO-d_6, parties par million, référence interne TMS) :

1,09 (doublet, 3 H, CH_3, $J_{CH-CH_3} = 6,5$ Hz);
4,22 (doublet déformé, 1 H, $(C_6H_5)_2CH$, $J_{CH-CH} = 11,5$ Hz);
5 (massif peu intense, 1 H, $CH-CH_3$);
7,41 (multiplet, 15 H, CH aromatiques);
8,27 (doublet, 1 H, N—H, $J_{CH-NH} = 9$ Hz).

L'analyse RMN montre que le groupement éthyle n'est pas présent dans la molécule et permet ainsi d'affirmer qu'il s'agit bien du dérivé benzoylé du diphényl-1.1 amino-2 propane, issu de la réduction du chloro-1 nitro-2 diphényl-1.1 propane.

(*) Séance du 5 juin 1972.

([1]) R. Perrot, *Thèse*, Paris, 1939.
([2]) A. Klages, *Chem. Ber.*, 35, 1902, p. 2647.
([3]) M. P. Petitjean et R. Perrot, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 37.
([4]) P. Wodey, *Thèse*, Besançon, 1957; P. Wodey et R. Perrot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 106.
([5]) J. Lévy, P. Gallais et D. Abragam, *Bull. Soc. chim. Fr.*, (4), 43, p. 873.

Laboratoire de Chimie générale,
Faculté des Sciences et des Techniques,
32, *rue Mégevand,*
25030 *Besançon-Cedex, Doubs.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Dérivés allyliques deutériés, crotyliques et α-méthallyliques de l'étain.* Note (*) de Mme **Élisabeth Matarasso-Tchiroukhine** et M. **Paul Cadiot**, présentée par M. Henri Normant.

Il y a formation préférentielle du produit ramifié, $R_3SnCH(CH_3)CH{=}CH_2$, par action de $MgBr(C_4H_7)$ sur R_3SnX, tandis que le composé linéaire, $R_3SnCH_2CH{=}CH{-}CH_3$, se forme préférentiellement, sinon uniquement, par action de $X(C_4H_7)$ sur R_3SnLi. Les deux isomères possibles, $R_3SnCD_2CH{=}CH_2$ et $R_3SnCH_2CH{=}CD_2$ sont obtenus par action du mésylate d'allyle 1 d_2 sur R_3SnLi.

Dans le cadre d'un travail plus général concernant les dérivés β-insaturés de l'étain, la présente étude se rapporte à l'obtention de triméthyl et triphényl (β-alcényl) étains.

L'accès aux trialcoyl et triarylcrotyl étains, obtenus toujours sous forme d'un mélange en proportions variables des isomères *cis* et *trans*, décrit dans la littérature concerne, soit la voie sodique [(1) à (6)], soit la voie magnésienne [(4), (5)].

Les résultats obtenus au cours de cette étude montrent que :

— La condensation du bromure de crotylmagnésium avec les halogénures de triméthyl et triphényl étain conduit au mélange, très vraisemblablement cinétique, des trois isomères possibles : le trialcoyl (ou triaryl) α-méthallyl étain (I) et les trialcoyl (ou triaryl) crotyl étains (II) *cis* et *trans* (tableau I).

Tableau I (10)

R_3SnX		Composés obtenus (%) : $R_3SnCH(CH_3)CH{=}CH_2$ (I)		$R_3SnCH_2CH{=}CH{-}CH_3$ (II)	
$R = CH_3$	$R = \Phi$	$R = CH_3$ (a)	$R = \Phi$ (b)	$R = CH_3$ (a)	$R = \Phi$ (b)
X = Br	X = Cl	70	63	30 *cis* + *trans* (c)	37 *cis* + *trans* (c)

T° = — 50 à — 20°; durée de la réaction : 5 mn (11); solvant : (a) éther; (b) THF + éther; Rdt global %; (a) 60; (b) 70.

(c) D'après une première estimation, le rapport de l'isomère *cis* à l'isomère *trans* est voisin de 2 pour $R = CH_3$, voisin de 1 pour $R = \Phi$.

— En ce qui concerne la condensation des lithiens du triméthyl et triphényl étain avec le chlorure de crotyle et le chloro-3 butène-1, il apparaît que le chlorure ramifié conduit au mélange de dérivés linéaires (II) *cis* et *trans*, accompagnés de traces de l'isomère ramifié (I), tandis que seul le dérivé linéaire (II) *trans* est obtenu avec rétention de configuration en mettant en jeu le chlorure de crotyle *trans* (12) (tableau II).

Les mêmes lithiens, condensés avec le mésylate d'allyle-1 d_2 (13), conduisent au mélange d'isomères deutériés (III) et (IV) tableau III).

TABLEAU II

Cl (C_4H_7)	$R_3SnCH(CH_3)CH=CH_2$ (I) R = CH_3 (a)	$R_3SnCH(CH_3)CH=CH_2$ (I) R = Φ (b)	$R_3SnCH_2CH=CH—CH_3$ (II) R = CH_3 (a) cis	R = CH_3 (a) trans	R = Φ (a) cis	R = Φ (a) trans
$ClCH_2CH=CH—CH_3$ *trans* > 95 % (12).....	(c)	(c)	<5	>95	<5	>95
$ClCH(CH_3)CH=CH_2$...	<5	<5	70	30	30	70

T° = — 50 à — 20°; durée de la réaction (11) : 5 mn; solvant : THF; Rdt global % : (a) (60-70); (b) 50.

(c) Très léger épaulement à 1620 cm^{-1}, ce qui indiquerait des traces de produit ramifié.

TABLEAU III

	$R_3SnCD_2CH=CH_2$ (III)	$R_3SnCH_2CH=CD_2$ (IV)
R = CH_3 (a)..................	70 %	30 %
R = Φ (b).....................	70-85 %	30-15 %

T° = — 20°; durée : 4 h; solvant : THF; Rdt global % : (a) 60; (b) 50.

Ainsi, il apparaît que lorsque le rôle de nucléophile est joué par le carbanion allylique, $MgBr(C_4H_7)$ sur R_3SnX, il y a formation préférentielle du composé ramifié, le triméthyl (ou triphényl) α-méthallyl étain, tandis que lorsque R_3SnLi et $X(C_4H_7)$ sont mis en jeu, il y a formation préférentielle sinon unique du composé linéaire, le trialcoyl (ou triaryl) crotyl étain.

Dans ce dernier cas, une interconversion halogène métal permettrait d'expliquer la différence observée entre l'action du chlorure de crotyle et de son isomère ramifié sur les stannyl lithiums mis en jeu.

Dans l'état d'avancement de nos travaux, cette hypothèse est controversable dans les conditions de l'expérience : basse température, utilisation de chlorures, pratiquement pas de dérivé ramifié isolé. Une étude de la réaction en ce sens est envisagée.

L'identification des composés ainsi que la détermination de la composition des mélanges obtenus ont été effectuées en mettant en jeu conjointement les spectres RMN et infrarouges.

En effet, D. Seyferth et coll. (3) situent les vibrations d'allongement des liaisons C=C à 1640 cm^{-1} pour le triméthyl crotyl étain *cis* et à 1655 cm^{-1} pour son isomère *trans*; ainsi la confrontation, pour deux mélanges différents d'isomères crotyliques obtenus, de leurs spectres infrarouges aux spectres RMN correspondants a permis d'attribuer $\delta Sn(CH_3)_3$ *cis* et $\delta(CH_3)_3Sn$ *trans* ainsi que δ-CH_3 *cis* et δ-CH_3 *trans* respectivement pour le triméthyl crotyl étain et le triphényl crotyl étain (14). Le tableau IV rassemble les données spectrographiques ayant permis de caractériser les composés obtenus.

TABLEAU IV

Composé allylique	Absorption infrarouge ν (C=C) (cm^{-1})	Déplacement chimique (10^{-6}) δ (CH_3 Sn)	δ (CH_3)
$(CH_3)_3SnCH_2CH=CH—CH_3$ *cis* ([a])	1 640	0,1	–
$(CH_3)_3SnCH_2CH=CH—CH_3$ *trans* ([a])	1 655	0,06	–
$(CH_3)_3SnCH (CH_3) CH=CH_2$ ([b])	1 620	0,06	1,25 (m)
$\Phi_3 SnCH_2CH=CH—CH_3$ *cis* ([c])	1 640	–	1,46 (m)
$\Phi_3SnCH_2CH=CH—CH_3$ *trans* ([c])	1 655	–	1,58 (m)

Conditions expérimentales : ([a]), ([b]) Varian A 60; TMS int.; ([a]) $CDCl_3$; ([b]) liquide pur; ([c]) Varian XL 100; $CDCl_3$; TMS int; (m) = multiplet.

Les triméthyl et triphényl α-méthallyl étains s'isomérisent aisément en dérivés crotyliques correspondants; le premier, abandonné quelques jours à température ambiante ou distillé sous pression réduite, conduit au mélange de dérivés linéaires correspondants (*cis/trans* = 7/3). Un mélange de dérivés linéaires (*cis/trans* = 1/1) est également obtenu par distillation sous pression réduite du triphényl α-méthallyl étain, beaucoup plus stable cependant.

L'isomérisation des composés obtenus, en particulier sous l'action de solvants donneurs d'électrons, fera l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 5 juin 1972.

(1) H. G. KUIVILA et J. A. VERDONE, *Tetrahedron Letters*, n° 2, 1964, p. 119-123.

(2) J. A. VERDONE, *Ph. D. Thesis*, University of New Hampshire, 1963.

(3) D. SEYFERTH, T. F. JULA, H. DERTOUZOS et M. PEREYRE, *J. Organomet. Chem.*, 1968, p. 63-76.

(4) C. W. FONG et W. KITCHING, *J. Organomet. Chem.*, 22, 1970, p. 107-119.

(5) C. SERVENS, *Thèse*, Bordeaux, 1972.

(6) R. F. CHAMBERS et P. C. SCHERER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 48, 1926, p. 1054.

(7) W. G. YOUNG et DEWOLFE, *Chem. Rev.*, 1956, p. 815.

(8) R. F. NYSTROM et W. G. BROWN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 1197; C. GEORGOULIS, *Thèse*, Paris, 1960.

(9) R. F. HUDSON et R. J. WITHEY, *J. Chem. Soc.*, (B), 1966, p. 237.

(10) Dans tout ce qui suit, les pourcentages ont été déterminés sur les produits bruts isolés, après décomposition du mélange réactionnel par une solution aqueuse saturée de NH_4Cl, extraction à l'éther et élimination des solvants par distillation sous pression réduite à une température inférieure ou égale à 0°, sous N_2.

(11) La composition des mélanges d'isomères reste sensiblement inchangée lorsque la durée de la réaction croît (30 mn pour R = CH_3; 3 à 4 h pour R = Φ).

(12) Le chlorure primaire *trans* est préparé en partant de l'alcool correspondant (7), ce dernier étant obtenu par réduction stéréospécifique du crotonal par $LiAlH_4$ (8).

(13) Le mésylate deutérié est obtenu avec un rendement de 60 % suivant la méthode employée par R. F. Hudson et coll. (9) pour la préparation du mésylate d'allyle.

(14) Les données de la littérature concernant les spectres RMN des triméthyl crotyl étain [(3), (4)] et triphényl crotyl étain (4) ne permettent pas d'attribuer respectivement aux isomères éthyléniques *cis* et *trans* les déplacements chimiques observés.

Laboratoire de Recherches de Chimie organique,
E. N. S. C. P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75005 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contributions à l'étude des mécanismes des réactions de Diels et Alder : importance de l'effet stérique des substituants des diènes.* Note (*) de MM. Serge Geribaldi, Gilbert Torri et Marcel Azzaro, transmise par M. Max Mousseron.

Les effets stériques dus aux substituants des diènes cycliques participent à l'orientation de l'attaque du diènophile et permettent d'obtenir des adduits optiquement actifs. La connaissance de la position du substituant encombrant permet de prévoir la stéréochimie du composé issu de la cycloaddition de Diels et Alder.

Les facteurs stériques jouent un rôle considérable dans les réactions de Diels et Alder [1]. A notre connaissance cet effet, n'a été cependant que très peu exploité. Nous avons constaté qu'il pouvait avoir un rôle intéressant pour l'élucidation du mécanisme réactionnel. En particulier, dans le cas des synthèses asymétriques par réactions de Diels et Alder autre que celles étudiées jusqu'à aujourd'hui [[2] à [6]].

Partie expérimentale. — Nous avons préparé une série de dérivés bicyclo (2.2.2) octaniques [7] selon le schéma réactionnel suivant :

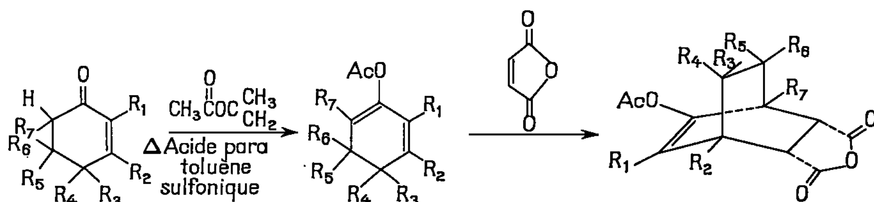


Fig. 1

Parmi les nombreux composés préparés [7], nous en étudions ici cinq. Les principaux résultats sont résumés dans le tableau ci-après.

Discussion. — Le composé bicyclique (II') possède deux groupements méthyle R_3 et R_4, dont l'un est en position endo et l'autre en position exo par rapport à la double liaison. Ce résultat est vérifié par spectroscopie RMN; en effet, le groupement méthyle endo R_4, situé dans le cône de blindage de la double liaison, possède un déplacement chimique inférieur à celui du groupement méthyle R_3 en position exo. Le même raisonnement peut s'appliquer au cas du dérivé (IV') en considérant les déplacements chimiques des groupements méthyle R_5 et R_6. Nous constatons donc,

TABLEAU

Cyclénones de départ	Composés d'addition	Rdt (%)	Temps de réaction (h)	RMN $\delta.10^{-6}$ ($CDCl_3$) des CH_3 sur le pont dans les adduits	
I. $R_1, R_2, R_3, R_5, R_6, R_7 = H$ $R_4 = CH_3$	I′	48	72	R_4 : 0,93	endo
II. $R_1, R_2, R_5, R_6, R_7 = H$ $R_3, R_4 = CH_3$	II′	39	72	R_3 : 1,12 R_4 : 1,01	exo endo
III. $R_1, R_3, R_4, R_6, R_7 = H$ $R_2, R_5 = CH_3$	III′	55	7	R_5 : 0,93	endo
IV. $R_1, R_3, R_4, R_7 = H$ $R_2, R_5, R_6 = CH_3$	IV′	32	72	R_5 : 1,00 R_6 : 1,11	endo exo
V. $R_2, R_3, R_4, R_5, R_7 = H$ $R_1 = CH_3$ $R_6 = -C(CH_3)=CH_2$	V′	80	18		

dans ces deux cas, que les groupements méthyle endo, possèdent un déplacement chimique inférieur à celui des groupements méthyle exo.

Le déplacement chimique du groupement méthyle R_4 pour le composé d'addition (I′) obtenu à partir de la cyclohéxénone (I) correspond donc à une position endo.

Il en est de même pour le composé (III′) issu de (III). *A priori*, rien ne devait nous empêcher d'obtenir les composés (I′) et (III′) avec des groupements méthyle indifféremment en position endo et exo.

Cette particularité nous a amenés à considérer une attaque préorientée de l'anhydride maléïque par rapport au plan du diène. Nous formulons nos hypothèses sur la base de considérations stériques.

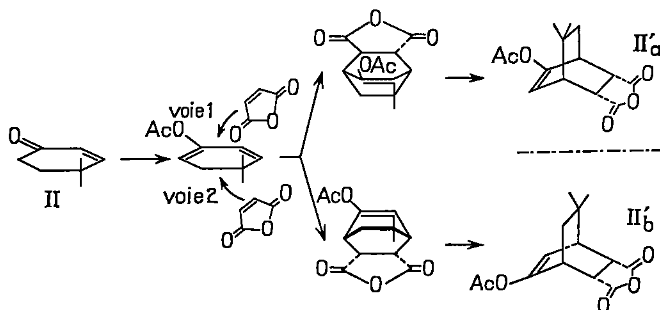


Fig. 2

Prenons le cas du diène issu de la cyclénone (II) (*fig.* 2) : l'anhydride peut approcher dans deux plans parallèles au plan du diène, soit par dessus, soit par dessous; l'encombrement stérique dû aux groupements méthyles

sera le même dans les deux cas, nous devons donc obtenir deux énantiomères de structures (II' *a*) et (II' *b*).

Considérons les mêmes approches de l'anhydride maléïque sur l'acétate issu de la méthyl-4 cyclohexènone (I), (*fig.* 3) sans tenir compte de l'effet stérique du groupement méthylc : l'anhydride maléïque pourrra donc approcher indifféremment du côté du groupement méthyle ou de l'autre côté. En considérant les deux positions possibles du groupement méthyle

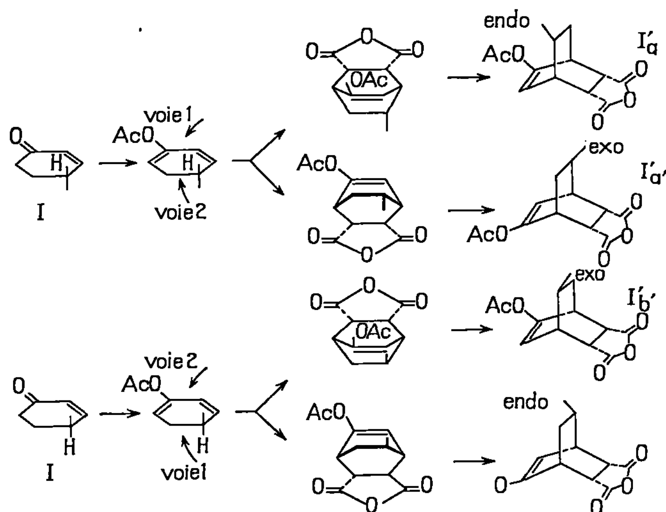


Fig. 3

par rapport au plan du diène, nous devons donc obtenir quatre composés d'addition (I' *a*), (I' *a*), (I' *b*) (I' *b*), deux à deux énantiomères (l' *a*) et (I' *b*), (I' *a'*) et (I' *b'*).

Parmi ces quatre composés, deux possèdent leur groupement méthyle en position exo : ce sont les composés (I' *a'*) et (I' *b'*) ; or nous avons constaté que les méthyles se trouvent toujours en position endo, ce qui correspondrait aux produits (I' *a*) et (I' *b*), c'est-à-dire les produits issus de l'attaque du diénophile dans un plan situé du côté opposé au groupement méthyle, là où il n'y a pas de gêne stérique provoquée par le substituant.

Nous pouvons appliquer le même raisonnement pour la réaction effectuée avec la cyclénone (III).

Il nous fallait vérifier ces hypothèses sur des diènes optiquement actifs, où les substituants provoquent les encombrements dans une position bien précise par rapport au plan de la molécule. Nous avons choisi pour cela, la (+) carvone (V *a*) et la (—) carvone (V *b*).

D'après nos hypothèses, l'attaque du diénophile devrait se faire comme le montre la figure 4.

Nous devrions obtenir les deux énantiomères (V′ *a*) et (V′ *b*).

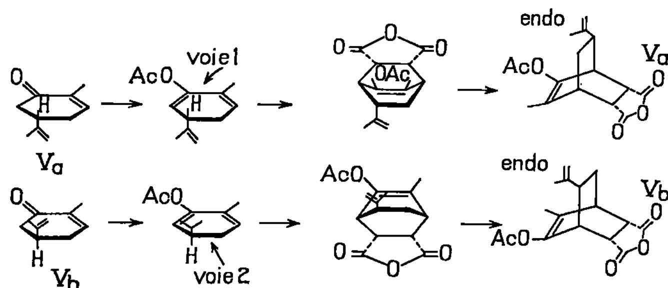


Fig. 4

La réaction proprement dite conduit à la formation de deux produits bicycliques; la spectropolarimétrie des deux composés montre deux courbes exactement symétriques par rapport à la ligne de base. Ceci est la preuve que les composés préparés sont les énantiomères de structures (V′ *a*) et (V′ *b*), et confirme la validité des hypothèses proposées.

(*) Séance du 24 mai 1972.

(1) J. Sauer, *Angew. Chem. internat. Edit.*, 6, 1967, p. 16.
(2) A. Korolev et V. Mur, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 59, 1948, p. 251.
(3) H. M. Walborsky, L. Barash et T. C. Davis, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 4778.
(4) A. Korolev, V. Mur et V. G. Avakyan, *Zh. Obshch. Khim.*, 34, 1961, p. 708.
(5) R. F. Farmer et J. Hamer, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 2418.
(6) J. Sauer et S. Kredel, *Tetrahedron Lett.*, 1966, p. 731.
(7) S. Geribaldi, G. Torri et M. Azzaro, Communication à la Société chimique de France, 11 février 1972, Marseille.

Laboratoire
de Chimie physique organique,
U. E. R.-D. M.
Université de Nice,
parc Valrose,
06-*Nice,*
Alpes-Maritimes.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de l'orientation cristalline sur l'enthalpie d'adsorption de l'hydrogène sur le nickel aux faibles taux de recouvrement.*

Note (*) de MM. Jean Lapujoulade et Kenneth Stephen Neil, présentée par M. Francis Perrin.

Par une méthode de désorption thermique puisée on détermine l'isobare d'adsorption de l'hydrogène sur les faces (111), (100) et (110) du nickel. Les enthalpies d'adsorption ΔH qui en sont déduites, valent respectivement 22,7, 23,1 et 20,3 kcal/mole.

Dans une Note précédente [1] nous avons décrit une méthode expérimentale pour déterminer l'enthalpie d'adsorption (ΔH) de l'hydrogène sur la face (111) du nickel. Depuis nous avons étendu ces mesures aux faces moins denses (100) et (110).

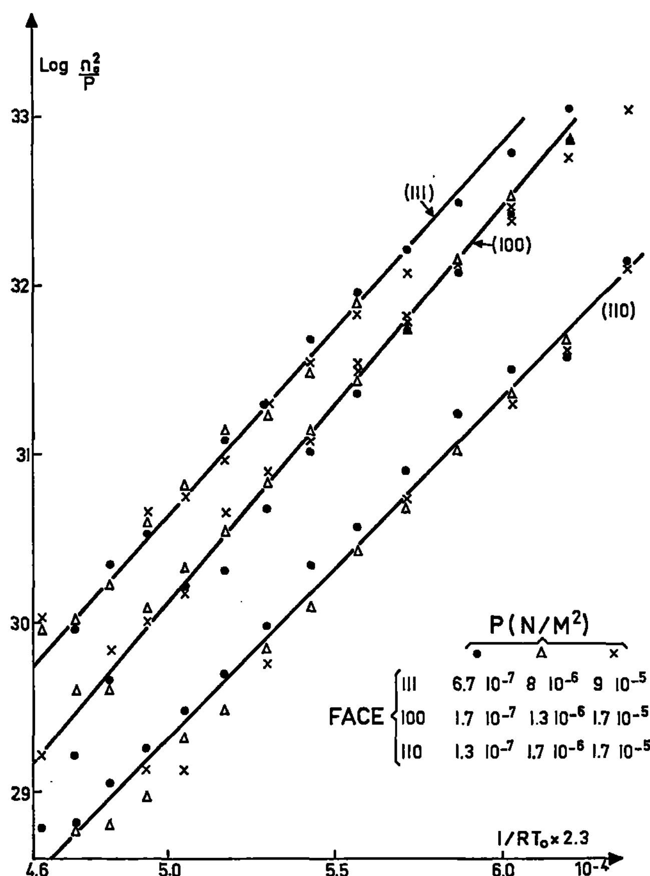
Rappelons brièvement la méthode : après un nettoyage soigné de la surface par des cycles d'oxydation-réduction, l'échantillon est porté à 1200 K puis refroidi lentement jusqu'à une température T sous une pression constante p d'hydrogène. A ce moment on détermine la population adsorbée par désorption thermique pulsée. La sensibilité de cette méthode permet de déterminer des populations adsorbées correspondant à des taux de recouvrement θ supérieurs à 10^{-4}. Si la vitesse de refroidissement est assez lente on peut admettre que la phase adsorbée reste constamment en quasi-équilibre avec la phase gazeuse.

Si l'on admet que l'hydrogène est adsorbé sous forme atomique sur des sites localisés on peut décrire l'équilibre entre la couche adsorbée et la phase gazeuse par la relation [2] :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{1/2}, \tag{1}$$

avec : θ, taux de recouvrement de la surface; p, pression partielle de l'hydrogène; p_0, constante dépendant des fonctions de partition des adatomes et des molécules gazeuses.

En rapportant les fonctions de partition des adatomes et des molécules gazeuses à leurs niveaux fondamentaux respectifs lesquels sont distants de ΔH, en posant $\theta = n/n_s$, où n est la population adsorbée par unité



de surface et n_s le nombre de sites et en supposant θ petit devant l'unité, on obtient

(2) $$\ln\left(\frac{n^2}{p}\right) = \ln\left(\frac{n_s^2}{p_0}\right) + \frac{\Delta H}{RT}.$$

Nous avons représenté sur la figure les valeurs de $\log_{10}(n^2/p)$ en fonction de $1/RT$ obtenues pour les différentes faces cristallines étudiées. Toutes ces courbes présentent une partie linéaire aux faibles taux de recouvrement dont la pente permet de calculer ΔH. On trouve :

Face...........	(111)	(100)	(110)
ΔH (kcal/mole)...........	$22{,}7 \pm 1$	$23{,}1 \pm 1$	$20{,}3 \pm 1$
Domaine de validité (atomes/cm²)...........	$n < 6.10^{12}$	$n < 4.10^{13}$	$n < 1.10^{13}$

Dans la Note précédente [1] nous avions adopté pour la face (111) une valeur un peu plus faible (21,8 kcal/mole). Des recoupements avec des mesures effectuées par des méthodes différentes [3] nous ont conduits à rectifier cette valeur.

Pour les faces les plus denses (111) et (100), l'enthalpie d'adsorption est pratiquement identique mais elle est légèrement plus faible sur la face (110) de structure plus « rugueuse ». Toutefois la différence n'est pas grande et l'on peut en conclure que les sites d'adsorption doivent être très semblables sur les différentes faces. Ceci se conçoit assez bien si l'on considère la petitesse relative des atomes d'hydrogène par rapport aux atomes de nickel.

On peut essayer de comparer ces valeurs expérimentales à celles déduites des règles de Pauling [4] obtenues en considérant l'adsorption comme une liaison covalente partiellement ionique. On a d'après Eley [5] :

$$\Delta H = E\,(M - M) + 46{,}12\,(x_{M,s} - x_{H})^2 \quad \text{(kcal/mole)}, \tag{3}$$

avec : E (M — M), énergie de liaison des atomes du métal; $x_{M,s}$, électronégativité du métal; x_H, électronégativité de l'atome d'hydrogène.

E (M — M) sera évalué d'après les mesures d'énergie de surface de Blakely et Maiga [6] pour les faces (100) et (110). En l'absence de mesures l'énergie de la face (111) sera prise égale à celle de face (100).

$x_{M,s}$ sera calculé à partir de la formule donnée par Pritchard et et Skinner [7] :

$$x_{M,s} = 0{,}318\,,$$

où Φ est le travail de sortie des électrons du métal, on posera $x_H = 2{,}1$ d'après Pauling [4].

Nous adopterons pour Φ les valeurs déterminées récemment par Baker et coll. [8] sur les différentes faces du nickel.

Le tableau suivant donne les résultats du calcul :

Face	(111)	(100)	(110)
Φ (eV)	5,35	5,22	5,04
$46{,}12\,(x_{M,S} - x_H)$ (kcal/mole)	7,4	8,9	11,3
E (M — M) (kcal/mole)	14	14	14,6
ΔH (kcal/mole)	21,4	22,9	22,9

L'accord avec les valeurs mesurées est bon pour les faces (111) et (100); par contre l'écart est très important dans le cas de la face (110). Étant donné les hypothèses très simplistes qui sont à la base de la formule de Pauling, il ne faut pas s'étonner qu'elles ne conduisent à de bons résultats que pour les surfaces « lisses ». Pour les surfaces plus « rugueuses », Rhodin

et coll. [9] ont montré que la densité électronique étant perturbée localement il devait en résulter une diminution de l'enthalpie d'adsorption.

Les valeurs ΔH que nous trouvons sont plus faibles que celles déterminées par divers expérimentateurs sur des films minces dans des conditions de propreté souvent mal définies [10]. Plusieurs auteurs, en particulier Trasatti [11], justifient ces valeurs plus élevées à l'aide de la formule (3) mais en utilisant des valeurs du travail de sortie Φ plus faibles mesurées sur ces mêmes films.

(*) Séance du 5 juin 1972.

(1) J. Lapujoulade et K. S. Neil, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 725.

(2) R. H. Fowler et A. Guggenheim, *Statistical Thermodynamics*, Cambridge University Press, 1960, p. 428.

(3) J. Lapujoulade et K. S. Neil (à paraître dans *Journal of Chemical Physics*).

(4) L. Pauling, *The nature of the ehemieal bond*, Cornell University Press, 1960.

(5) P. D. Eley, *Disc. Faraday Soc.*, 8, 1950, p. 34.

(6) J. M. Blakely et P. S. Maiga, *Surfaces and interfaces* (I), Syracuse University Press, 1967, p. 325.

(7) H. O. Pritchard et H. A. Skinner, *Chem. Rev.*, 55, 1955, p. 745.

(8) B. G. Baker, B. B. Johnson et G. L. C. Maire, *Surface Science*, 24, 1971, p. 572.

(9) T. N. Rhodin, P. W. Palmberg et E. W. Plummer, *The structure and chemistry of solid interface*, Somorjai Editeur, Wiley, 1969, p. 22-1.

(10) G. C. Bond, *Catalysis by metals*, Academic Press, 1962.

(11) S. Trasatti, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, I, 78, n° 2, 1972, p. 279.

Service de Physique atomique,
Section d'Études
des Interactions Gaz-Solides,
C. E. N.-Saclay,
B. P. n° 2,
91190 *Gif-sur-Yvette,*
Essonne.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude d'un complexe de l'antimoine pentavalent avec le tartrate, formé en milieu neutre.* Note (*) de MM. **Jacques Mazières** et **Jean Lefebvre**, présentée par M. Georges Chaudron.

La polarimétrie de mélanges équimoléculaires d'antimoniate et d'acide tartrique à différents degrés de neutralisation, révèle l'existence d'un complexe antimonio-tartrate. La méthode des variations continues donne la composition 1 : 1 pour ce complexe; la constante de formation et son pouvoir rotatoire moléculaire ont été déterminés.

Mise en évidence d'un complexe SbT^{3-} formé en milieu neutre. — Lorsque l'on prépare un mélange équimoléculaire d'acide tartrique et d'hydroxoantimoniate de potassium, on observe, pour des concentrations de l'ordre de 0,1 mole/l, la formation d'une suspension laiteuse de poly-

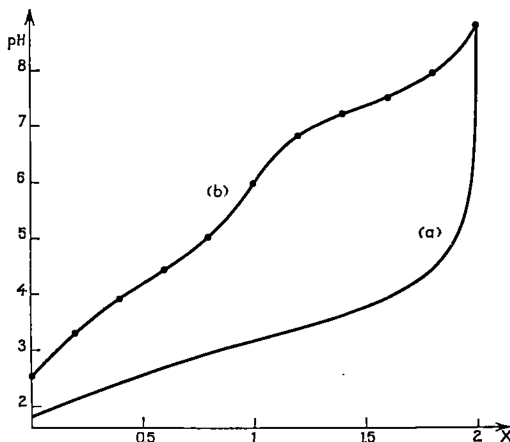


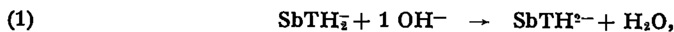
Fig. 1. — Courbe de neutralisation des acides tartrique (*a*) et antimoniotartrique (*b*). $C_{T,II}$ = 0,1 mole/*l*.

antimoniate disparaissant après quelques minutes pour faire place à un complexe antimoniotartrique soluble.

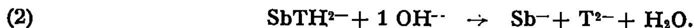
Nous avons étudié la variation de pH en fonction du degré de neutralisation de ce complexe antimoniotartrique (*fig.* 1). La courbe présente deux points équivalents très nets, le premier pour un rapport $x = 1$ (x, nombre de moles de potasse par atome-gramme d'antimoine), indique l'existence d'un complexe hydrogénoantimoniotartrate, le second correspond à la neutralisation de ce complexe.

Les deux complexes formés en $x = 0$ et 1 seront symbolisés respectivement par $SbTH_2^-$ et $SbTH^{2-}$ dans lesquels Sb^- représente l'ion hydroxo-

antimoniate $Sb(OH)_6^-$ et T^{2-} l'ion tartrate $(CHOH - COO^-)_2$; il leur correspond les deux équations de neutralisation suivantes :



(1) $$SbTH_2^- + 1\ OH^- \rightarrow SbTH^{2-} + H_2O,$$



(2) $$SbTH^{2-} + 1\ OH^- \rightarrow Sb^- + T^{2-} + H_2O.$$

Parallèlement, nous avons déterminé la variation du pouvoir rotatoire en fonction du degré de neutralisation (*fig.* 2).

Pour x compris entre 0 et 1, la présence d'un maximum en $x = 0,4$ indique l'existence d'un composé $(Sb_2T_2H_3)^{3-}$.

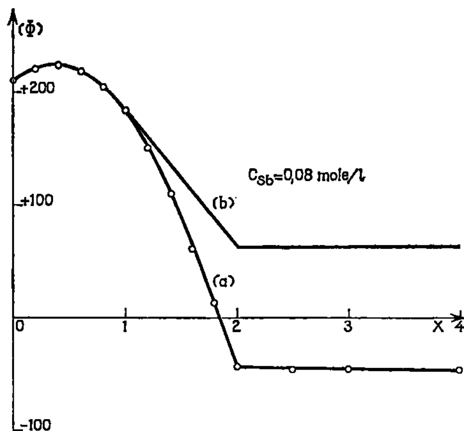
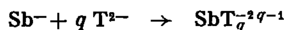


Fig. 2. — Mise en évidence de SbT^{3-} :
Courbe $\Phi(x)$: (*a*) pour la réaction $SbTH^{2-} + x\ OH^-$;
(*b*) courbe théorique représentative de $SbTH_2^- + x\ OH^- \rightarrow Sb^- + T^{2-} + H_2O$, $x > 1$.

Pour x compris entre 1 et 2, comparons la courbe expérimentale à la courbe théorique obtenue en supposant que la réaction s'effectue suivant l'équation (2). Ces courbes sont très différentes en particulier pour x égal à 2, où le pouvoir rotatoire est négatif alors qu'il devrait être imposé par l'ion tartrate dextrogyre. On est donc en présence d'un nouveau complexe de la forme $Sb\,T\,q\,OH_r^{-2q-r-1}$.

Pour les valeurs de x supérieures à 2, le pouvoir rotatoire est constant, le complexe ne renferme donc pas de groupement hydroxyle et est de la forme $Sb\,T\,q^{-2q-1}$. A l'équation (2) se superpose celle de formation du complexe :



$$Sb^- + q\,T^{2-} \rightarrow SbT_q^{-2q-1}$$

A noter que pour les valeurs de x supérieures à 2, l'équilibre étant trop long à atteindre, on ajoute les quantités de base non pas à $SbTH_2^-$ mais à $SbTq^{-2q-1}$, une fois l'équilibre obtenu par action directe de l'antimoniate sur le tartrate.

Pour déterminer le coefficient q du complexe, nous avons eu recours à la méthode des variations continues de Job. Elle consiste à faire varier les concentrations respectives d'un mélange de tartrate et d'antimoniate de potassium, de manière à ce que leur somme reste constante et égale à 0,2 M, et à mesurer le pouvoir rotatoire de ces mélanges. Les équilibres étant lents à atteindre, la dernière série de mesures a été faite quinze jours après la préparation des mélanges. On obtient une courbe présen-

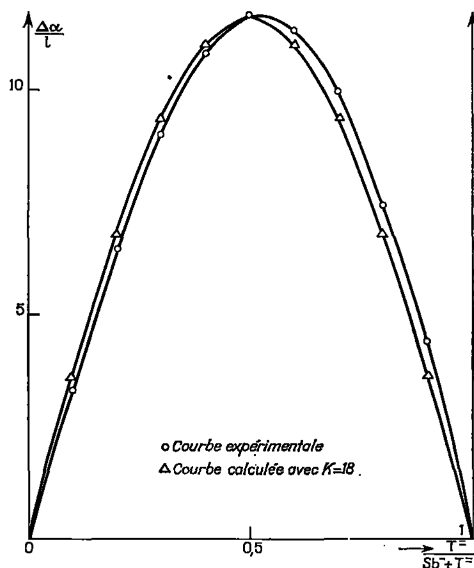
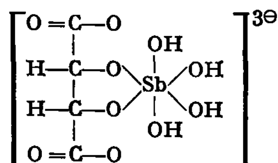


Fig. 3. — Détermination de la stœchiométrie du complexe antimoniotartrate par la méthode de Job.

$\Delta\alpha/l$: écart entre le pouvoir rotatoire mesuré et celui que l'on obtiendrait en l'absence de combinaison.

tant un maximum pour un rapport $R = C_{T^{2-}}/(C_{Sb^-} + C_{T^{2-}}) = 0,5$ (*fig.* 3), le complexe renferme donc un antimoine pour un tartrate et peut s'écrire $Sb\,T^{3-}$ ($q = 1$) dont la structure serait la suivante :



Toutefois la légère disymétrie de la courbe expérimentale par rapport à celle calculée avec la constante déterminée plus loin peut laisser supposer l'existence d'un complexe moins stable plus riche en tartrate.

DÉTERMINATION DE LA CONSTANTE DE FORMATION DU COMPLEXE SbT^{3-}. — Du fait de l'inertie de l'antimoniotartrate, il est possible de séparer par voie chimique l'un des constituants du mélange sans modifier notablement l'équilibre. Cette séparation est obtenue par addition d'ion sodium qui précipite l'hydroxoantimoniate libre et non celui combiné au tartrate. Après filtration, on vérifie par polarimétrie que le complexe n'a pas été déplacé pendant la précipitation et l'on dose l'antimoine complexé par iodométrie; connaissant la quantité totale d'antimoine introduite en solution, on en déduit la proportion de complexe formé. Toutefois, la précipitation s'effectuant en présence de tartrate qui se comporte comme un inhibiteur, il convient de faire une correction de l'ordre de 3 à 5 % pour tenir compte de la non-quantitativité de cette réaction de précipitation.

Pour un mélange équimoléculaire en tartrate et antimoniate à la concentration 0,15 M, la constante de formation de $Sb\,T^{-3}$ est égale à 19.

DÉTERMINATION DU POUVOIR ROTATOIRE MOLÉCULAIRE ET APPLICATION A LA VÉRIFICATION DE LA CONSTANTE DE FORMATION. — L'avantage de la méthode précédente est de permettre l'accès direct aux concentrations des espèces en solution, mais elle présente l'inconvénient d'être délicate et d'application limitée car, pour les faibles concentrations en antimoine, la non quantitativité de la réaction de précipitation devient trop importante pour que les résultats obtenus aient une signification. Aussi est-il intéressant de déterminer le pouvoir rotatoire moléculaire de $Sb\,T^{3-}$, sa connaissance permettant, par une simple lecture du pouvoir rotatoire de la solution, de connaître les concentrations des différentes espèces et donc la constante de formation. Cette détermination a été réalisée en effectuant les dosages de l'antimoine complexé à différents degrés d'avancement de la réaction de formation de $Sb\,T^{3-}$ à 25°C; à cette température, la réaction est suffisamment lente pour que les variations de concentration soient négligeables pendant le temps d'une mesure. En portant le pouvoir rotatoire en fonction de la proportion de $Sb\,T^{3-}$ et en extrapolant à 1, nous obtenons pour pouvoir rotatoire moléculaire $[\Phi] = -178$.

Le tableau ci-dessous donne les valeurs des constantes pour des mélanges d'antimoniate et de tartrate à différentes concentrations. La valeur de K varie avec la force ionique de la solution.

C_{Sb^-}...	0,16	0,1	0,12	0,14	0,08	0,16	0,064	0,18	0,032
$C_{T^{2-}}$...	0,16	0,1	0,08	0,06	0,08	0,04	0,064	0,02	0,032
μ......	1,0	0,5	0,45	0,45	0,38	0,34	0,30	0,28	0,14
K.....	18,8	18,0	17,1	15,8	16,3	15,6	15,5	13,8	12,7

(*) Séance du 29 mai 1972.

Laboratoire de Chimie III,
associé au C. N. R. S. n° 146,
Université de Paris VI,
8, *rue Cuvier*, 75005 *Paris*.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Diffusion en surface de l'argent sur des plans singuliers et secondaires du cuivre.* Note (*) de MM. **Claude A. Roulet** et **Jean-Pierre Borel**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des mesures du coefficient de diffusion de l'argent par la méthode d'oxydation sur les plans (100), (111), (110), du cuivre, ainsi que sur des surfaces vicinales sont présentées. On esquisse ensuite une interprétation sur la base d'un modèle de Choi et Shewmon généralisé.

En examinant les nombreux travaux concernant la diffusion en surface sur le cuivre ([1]), on remarque que toutes les mesures sont faites à des températures comprises entre 400°C et le point de fusion, et que les mesures sous ultravide sont peu nombreuses [([2]), ([3])]. La méthode d'oxydation développée au laboratoire ([4]) étant très sensible, il nous a semblé intéressant de faire des mesures à basses températures. L'expérience a montré par la suite que, pour des températures supérieures à 500°C, la diffusion en volume devient si importante que les mesures en sont fortement affectées.

La concentration d'argent en surface étant de l'ordre du dixième de monocouche dans nos expériences, nous interprétons nos mesures à l'aide d'un modèle convenant à l'autodiffusion de traceurs, c'est-à-dire que nous considérons les atomes d'argent en surface comme des atomes d'un isotope de cuivre, en ce qui concerne le potentiel d'interaction.

Des monocristaux de cuivre à 99,999 % de pureté sont préparés par la méthode de Bridgman dans un creuset en graphite, puis coupés et planés par électroérosion après orientation aux rayons X. La face choisie est ensuite polie électrolytiquement dans de l'acide phosphorique à 50 % sur une machine à cathode tournante ([5]). Le cristal est lavé à l'eau déminéralisée et séché. Il est ensuite placé dans une enceinte à ultravide, où il est tenu par quatre pointes de tungstène. La température est mesurée au moyen d'un thermocouple Pt-PtRh soudé sur le cristal.

Après évacuation et étuvage de l'enceinte, le cristal est nettoyé par chauffage pendant une heure à 900°C ([6]) sous une pression de 2.10^{-8} Torr environ. La face étudiée est ensuite placée à 1 mm d'un écran refroidi à l'azote liquide comportant des trous de différents diamètres ou des fentes de différentes dimensions de deux orientations orthogonales. Le cristal étant porté à la température choisie pour la diffusion on dépose, pendant tout le temps de la diffusion, un jet moléculaire d'argent défini par l'écran. La source d'argent est une cellule de Knudsen dont l'orifice de 0,2 mm de diamètre est situé à 10 cm de l'écran. Pendant cette opération, la pression

dans l'enceinte est de 2.10^{-9} Torr, le gaz résiduel est essentiellement de l'hydrogène.

Suivant la température, la durée de la diffusion est de 500 à 30 000 s. Le flux incident φ est de 10^{13} à 10^{10} atomes/cm^2.s. Il est choisi de façon à avoir un flux intégré $\varphi\, t$ suffisant pour permettre la mesure de la concentration (0,1 couche atomique) mais assez faible pour éviter la formation de nuclides d'argent.

Après la diffusion, le cristal est oxydé sous une pression de 10 Torr d'air sec à 250°C. La cinétique d'oxydation dépend de la concentration d'argent [4], et l'épaisseur d'oxyde est mesurable par les teintes d'interférence. On obtient ainsi une image des profils de concentration autour des diverses sources déterminées par l'écran. La comparaison de ces profils avec des solutions de l'équation de Fick donne le coefficient de diffusion. Une correction est faite pour tenir compte de la diffusion en volume [7].

TABLEAU I

Coefficients de diffusion expérimentaux

Plan	Direction	Domaine de température	D_0 (cm^2/s)	ΔH_m (eV)
100..............	Isotrope	250-500	$6,2.10^{-2}$	0,76 ± 0,16
111..............	»	250-500	$4,6.10^{-1}$	0,76 ± 0,16
110..............	$1\bar{1}0$	250-450	2,8	0,74 ± 0,25
110..............	001	250-450	7,3	0,85 ± 0,30
100 (*)...........	110	300-450	$2,4.10^{-4}$	0,42 ± 0,16
100 (*)...........	$1\bar{1}0$	300-450	$5,8.10^{-4}$	0,45 ± 0,12
111 (*)...........	112	250-450	$2,3.10^{-2}$	0,62 ± 0,18
111 (*)...........	$1\bar{1}0$	250-450	$1,6.10^{-2}$	0,56 ± 0,22

(*) Surfaces vicinales.

L'intervalle donné pour ΔH_m est l'intervalle de confiance à 90 %.

Les mesures sur les plans (100), (111) et (110) sont données au tableau I, ainsi que des mesures sur des surfaces « vicinales » (secondaires) désorientées de 6° environ par rapport aux plans (100) et (111) de manière à créer une marche $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ supplémentaire toutes les 10 rangées atomiques en moyenne.

Ces résultats mettent en évidence une forte variation du coefficient de diffusion suivant le plan cristallin et une nette anisotropie de cette grandeur sur le plan (100) et sur les plans vicinaux.

Dans le modèle terrasse-marche-cran, un atome peut s'adsorber en différents sites d'une surface (adatome sur une terrasse, contre une marche, dans un cran, etc.). Les probabilités de saut hors de ces sites sont *a priori*

toutes différentes et varient suivant la direction de saut. Pour une particule effectuant une marche aléatoire, la méthode de Markov [8] permet de relier la probabilité $P_i(\vec{r}_i)$ qu'a cette particule de faire un saut de vecteur $\vec{r}_i$ à la $i^{\text{ième}}$ occasion à la probabilité macroscopique $W(\vec{R})$ de trouver la particule à distance $\vec{R}$ de son point de départ après un nombre N très grand de sauts.

Prenons :

$$P_i(x_i, y_i) = \frac{1}{2}(A_i\,\delta(x - a_i) + B_i\,\delta(y - b_i))$$

qui signifie que lors du $i^{\text{ième}}$ saut, la particule a la probabilité A_i de faire un saut de longueur a_i en direction x, et $B_i = 1 - A_i$ de faire un saut de longueur b_i dans la direction y.

On trouve alors une probabilité $W(\vec{R})$ qui suit une équation de Fick si on pose

$$D_x = \frac{1}{2}\sum_p \frac{N_p}{t} A_p\, a_p^2, \qquad D_y = \frac{1}{2}\sum_p \frac{N_p}{t} B_p\, b_p^2,$$

où p numérote les types de sauts ayant la même probabilité $p_p(x_p, y_p)$, N_p le nombre de sauts du type p, et t le temps mis pour faire $N = \sum_p N_p$ sauts.

Pour ce calcul, les axes x et y doivent être des axes de symétrie de la surface.

La fréquence moyenne de saut N_i/t peut être calculée par le modèle général de Choi et Shewmon [9] qui consiste à poser

$$\frac{N_p}{t} = \frac{N_p}{t_p}\frac{t_p}{t} = \frac{N_p}{t_p}\frac{n_p}{n},$$

où n_p/n est la fraction des atomes du diffusant qui occupent un site de type p. La fréquence de saut du type p est

$$\frac{N_p}{t_p} = \Gamma_p = \sum_q \beta_{pq}\,\nu_{pq} \exp\left(-\frac{\Delta G_{pMq}}{kT}\right).$$

La grandeur β_{pq} est le nombre de sites q voisins du site p, ν_{pq} est la fréquence de vibration dans le site p en direction d'un site q et ΔG_{pMq} est la barrière de potentiel de Gibbs entre le site p et le site q. La somme porte sur toutes les classes de sites q.

Des calculs numériques sont en cours pour déterminer les différents ΔG_{pMq} et les populations n_p/n selon la méthode de Wynblatt et Gjostein [(10), (11)]. Ils ont déjà permis d'établir que le terme prépondérant dans le calcul

de D est celui qui concerne les atomes fixés contre les marches. On peut s'attendre à une énergie de migration comprise entre l'énergie de migration d'un adatome sur une terrasse et l'énergie de formation d'un adatome à partir d'un cran. Ces deux énergies sont calculées par Wynnblatt et Gjostein et sont données au tableau II. On remarque qu'elles encadrent bien les énergies de migration expérimentales.

TABLEAU II

Énergies libres d'activation calculées par Wynblatt el Gjostein [(10), (11)], *pour des adalomes*

Plan	ΔH migration	ΔH formation (eV)
(100)...............................	0,25	1,04
(111)...............................	0,02-0,03	0,99
(110) $1\bar{1}0$..........................	0,06	0,6

Travail effectué à l'aide du subside FN 2.109.69.

(*) Séance du 12 juin 1972.

(1) Par exemple : H. P. Bonzel, dans *Structures and properties of metal surfaces*, S. Shimodaira, ed., Mazuren Co Ltd, Japon, 1972.
(2) H. P. Bonzel et N. A. Gjostein, dans *Molecular processes on Solid Surfaces*, Drauglis, Gretz, Jafee ed., Me Graw Hill, 1969.
(3) A. E. Austin, N. A. Richard et V. E. Wood, *J. Appl. Phys.*, 37, 1966, p. 3650.
(4) Y. de Ribaupierre et C. Roulet, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 881.
(5) H. Fehmer et W. Uelhof, *J. Scient. Inst.*, 2, 1969, p. 771.
(6) L. H. Jenkins et M. F. Chung, *Surf. Sci.*, 24, 1971, p. 125.
(7) C. Roulet, *Z. A. M. P.* (à paraître).
(8) S. Chandrasekhar, *Rev. Mod. Phys.*, 15, 1943, p. 1.
(9) J. Y. Choi et P. G. Shewmon, *Trans. A. I. M. E.*, 224, 1962, p. 589.
(10) P. Wynblatt, et N. A. Gjostein, *Surf. Sci.*, 12, 1968, p. 109.
(11) P. Wynblatt, *Phys. Stat. Sol.*, 36, 1969, p. 797.

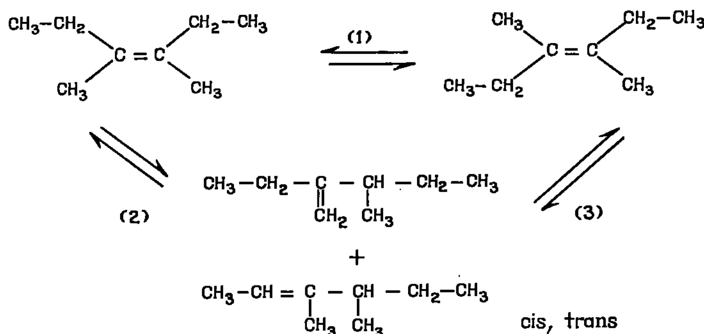
Laboratoire
de Physique expérimentale,
École Polytechnique Fédérale,
33, *avenue de Cour,*
CH 1007 *Lausanne,*
Suisse.

CATALYSE ORGANIQUE. — *Stéréospécificité de l'isomérisation des hydrocarbures éthyléniques par les catalyseurs acides.* Note (*) de MM. **Michel Guisnet**, **Mansour Moudachirou**, **Guy Perot** et **Raymond Maurel**, transmise par M. Marcel Prettre.

L'isomérisation *cis-trans* et de position des diméthyl-3.4 hexènes-3 a été réalisée comparativement à l'aide de catalyseurs acides solides et de catalyseurs acides en phase homogène. Sur les catalyseurs acides solides, la vitesse d'isomérisation *cis-trans* de ces hydrocarbures éthyléniques tétrasubstitués est nulle; par contre, en milieu acide homogène, on observe un passage direct de l'isomère *cis* à l'isomère *trans* et inversement. Le fait que cette réaction ne soit pas intrinsèquement lente démontre que la stéréospécificité observée dans le premier cas est bien propre à la catalyse hétérogène.

On admet habituellement que les réactions de catalyse hétérogène sont stéréosélectives, l'adsorption des réactifs sur la surface impliquant cette sélectivité. Cependant, la réalité est parfois toute autre. Par exemple, il a été mis clairement en évidence l'addition *trans* préférentielle d'hydrogène au diméthyl-2.3 bicyclo-[2.2.2] octène-2 sur platine [1] alors qu'il est connu que l'hydrogénation est générallement une *cis* addition.

Nous avons montré précédemment (2) que l'isomérisation *cis-trans* des hydrocarbures éthyléniques tétrasubstitués permettait de préciser la stéréospécificité de cette réaction en catalyse hétérogène. En effet, à moins que la réaction ne soit limitée par les processus diffusionnels (3), on ne pourrait expliquer l'isomérisation directe *cis-trans* de ces hydrocarbures qu'en admettant une suite d'étapes élémentaires non stéréospécifiques, par exemple addition *cis*, puis élimination *trans* d'un proton et inversement.



Effectivement, sur alumine (2) et sur silice-alumine, l'isomérisation *cis-trans* des diméthyl-3.4 hexènes-3 ne se produit pas directement (réaction 1), mais se fait uniquement par l'intermédiaire des isomères de

position (réaction 2 + réaction 3). Nous avons donc conclu à la stéréospécificité de toutes les étapes de l'isomérisation.

Il convenait toutefois de s'assurer que cette réaction n'était pas intrinsèquement beaucoup plus lente que l'isomérisation de position. On a en effet observé, sur alumine que la vitesse de l'isomérisation peut varier dans un rapport de 1 à 1500 selon la structure des oléfines ([4]).

C'est pourquoi à titre de comparaison nous avons soumis les diméthyl-3.4 hexènes-3 à l'isomérisation par des acides en phase homogène et nous donnons dans les figures 1, 2 et 3 les résultats comparés de cette

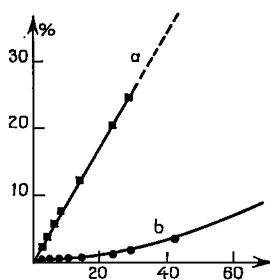


Fig. 1

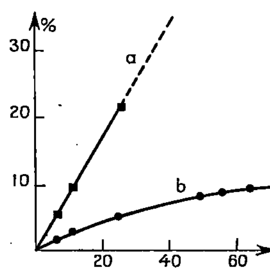


Fig. 2

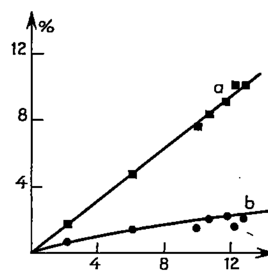


Fig. 3

Fig. 1, 2 et 3. — Isomérisation du diméthyl-3.4 hexène-3 *trans* : pourcentage des produits formés : (*a*) isomères de position, (*b*) isomère géométrique, en fonction du degré total d'isomérisation (% de transformation).

(1) Isomérisation sur Alumine à 250°C; (2) Isomérisation dans H_3PO_4 en émulsion à 25°C; (3) Isomérisation dans H_3PO_4 en milieu homogène dans le dioxanne à 50°C.

isomérisation par l'alumine à 250°C, par l'acide phosphorique à 25°C en émulsion et à 50°C en solution homogène dans le dioxanne.

La tangente à l'origine de la courbe représentant l'isomérisation *cis-trans* qui est de pente nulle en catalyse hétérogène présente une pente non nulle dans les réactions avec l'acide phosphorique, ce qui montre clairement qu'il y a passage direct d'un isomère tétrasubstitué à l'autre.

Si ce passage direct peut être attribué dans le cas des expériences en émulsion à la lenteur possible des phénomènes de transport, cette explication ne tient évidemment pas en milieu homogène. L'isomérisation *cis-trans* des diméthyl-3.4 hexènes-3 n'est donc pas intrinsèquement lente et son absence en catalyse hétérogène ne peut pas être attribuée à un effet de structure.

En conclusion, la stéréospécificité observée en catalyse hétérogène doit être expliquée par une propriété particulière aux acides solides. Les obser-

vations rapportées ici confirment ainsi l'explication que nous avons déjà avancée : en catalyse hétérogène, les carbocations intermédiaires restent adsorbés et ne peuvent par réagir indifféremment sur l'une ou l'autre de leurs deux faces. Ils réagissent uniquement par l'une d'elles, vraisemblablement par celle qui est au contact du solide et toutes les réactions se font alors avec rétention de configuration.

(*) Séance du 29 mai 1972.

(1) M. PECQUE et R. MAUREL, *J. Catalysis*, 19, 1970, p. 360.
(2) R. MAUREL, M. GUISNET et G. PEROT, *J. Catalysis*, 22, 1971, p. 151.
(3) M. GUISNET, G. PEROT et R. MAUREL, *J. Chim. Phys.* (à paraître).
(4) R. MAUREL, M. GUISNET et G. PEROT, *J. Chim. Phys.*, 68, 1971, p. 573.

Groupe de Recherches
sur la Catalyse organique,
Université de Poitiers,
40, *avenue du Recteur-Pineau,*
86-*Poitiers,*
Vienne.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur l'effet magnétoélectrique des solutions alcalines.*

Note (*) de MM. **Mahmoud Ammar**, **Alexandre Laforgue** et Mme **Denise Laforgue-Kantzer**, transmise par M. Georges Déjardin.

Le dispositif expérimental utilisé a permis d'observer, pour la première fois, un effet « anormal », non linéaire et non symétrique, et d'étudier en détail les phénomènes transitoires. On a déduit des résultats relatifs à l'effet « normal » la valeur de l'énergie d'activation de conductibilité. En admettant un mécanisme par transfert de protons, on a déterminé, par une méthode semi-empirique d'orbitales moléculaires, une barrière de potentiel dont la hauteur est comparée à la valeur précédente.

La cellule parallélipipédique (épaisseur e : 2 mm; largeur : 2 cm) contenant l'électrolyte se trouve à l'intérieur d'une enceinte de plexiglas dans laquelle circule de l'azote. L'électrolyte, traversé par un courant dont l'intensité I est stabilisée, est soumis à l'action d'un champ magnétique

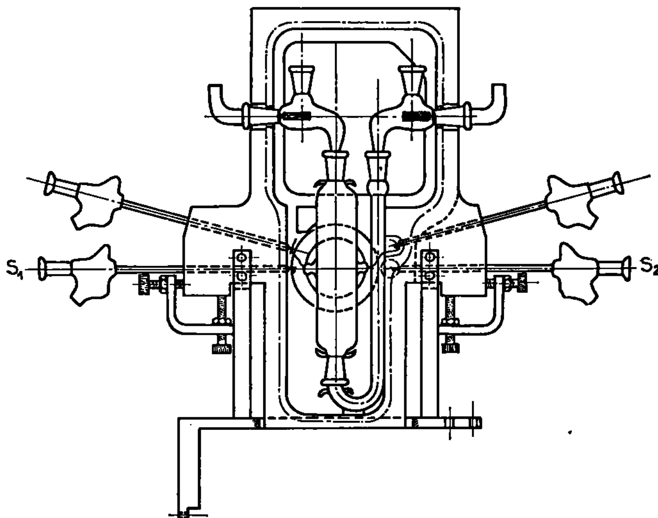


Fig. 1

perpendiculaire au plan de la figure 1 représentant l'ensemble du dispositif. La position de la cellule est déterminée à l'aide d'un support réglable solidaire du socle de l'électro-aimant. On mesure la tension qui apparaît entre les sondes S_1 et S_2.

On a examiné le comportement d'une solution de soude pour diverses concentrations C (0,05, 0,01, 0,005 et 0,002 N), une intensité I égale, l'unité étant l'ampère, à 0,04 C (généralement 4.10^{-4} A), et une induction B variant de 0,3 à 0,9 T (tesla). Le courant et l'induction peuvent

changer de sens. On a retrouvé ainsi l'effet « normal » [(1) à (4)] : la tension d'équilibre V, de l'ordre de quelques millivolts, varie linéairement avec l'induction B, l'intensité du courant I et le produit IB; elle s'inverse en même temps que I et B et l'on peut en déduire une « constante magnétoélectrique » $R = V/c\ IB$. Le produit RC a une valeur très voisine de celles qui ont été obtenues avec KOH (4), HNO_3 (2), H_2SO_4 (1) et H_3PO_4 (3) [$RC \simeq 0{,}28$ MKSA]; son signe est le même dans tous les cas.

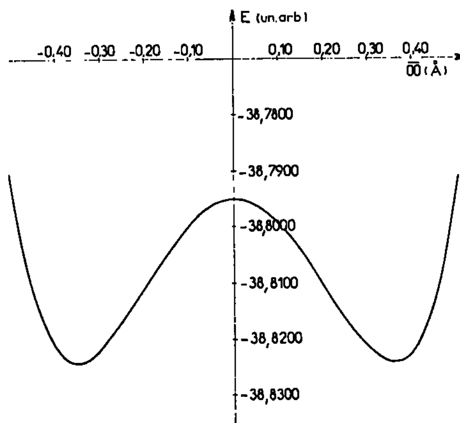


Fig. 2

A partir de l'application du champ magnétique, la tension qui en résulte évolue lentement et d'une manière complexe. Des phénomènes analogues ont été signalés et interprétés pour des acides [(1), (2)]. On observe, avec la soude, des effets transitoires « réguliers » et « irréguliers ». Les premiers s'inversent avec le champ et sont d'autant plus brefs que le produit IB est élevé; ils présentent, aux faibles concentrations, une oscillation dont l'amplitude croît avec IB. Les autres sont caractérisés par un palier qui ne s'inverse pas avec le champ et qui est suivi d'une oscillation précédant l'équilibre; ils apparaissent surtout aux faibles concentrations et pour les champs peu intenses; ils dépendent en outre du traitement des sondes.

Un effet magnétoélectrique « anormal » se manifeste pour les rapports I/C faibles, inférieurs à 10^{-2} (les unités étant l'ampère et la mole), c'est-à-dire aux faibles vitesses de propagation des ions. La tension, qui ne varie pas linéairement avec B et I, conserve le même signe et le même ordre de grandeur pour deux valeurs différentes de B. On peut considérer qu'il s'agit d'un phénomène transitoire « irrégulier » dont le palier serait infiniment long et, dans ces conditions, il est impossible de déterminer la constante R.

L'effet « normal » peut s'interpréter à l'aide de la statistique classique [5], qui donne l'expression

$$R = \frac{\sum_{i=1}^{i=\nu} n_i e_i \mu_i^2 \exp(W_i/kT)}{\left[\sum_{i=1}^{i=\nu} n_i e_i \mu_i\right]^2},$$

dans laquelle n_i désigne le nombre d'ions i par unité de volume, e_i la charge de l'ion i, μ_i sa mobilité, W_i l'énergie d'activation de conductibilité, k la constante de Boltzmann et T la température absolue.

La valeur élevée obtenue pour R implique une grande énergie d'activation de conductibilité protonique, si l'on admet les deux hypothèses suivantes : 1° en première approximation, l'effet magnétoélectrique des solutions alcalines est, comme celui des solutions acides, lié au transfert du proton; 2° l'énergie d'activation de conductibilité n'est pas sensiblement modifiée par le champ magnétique. On obtient alors :

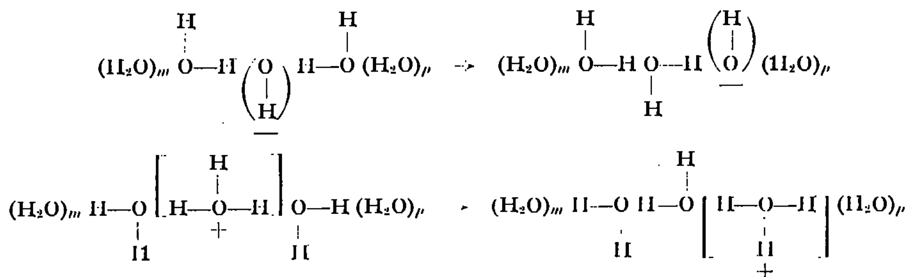
$$R = [\exp(W/kT)]/ne \qquad \text{et} \qquad W = kT \operatorname{Log}(neR).$$

On trouve dans le tableau suivant les valeurs de W déduites de résultats expérimentaux.

	NaOH (20°C)			KOH (30°C)
C (mole/m³).....	0,05.10³	0,01.10³	0,005.10³	0,2.10³
W (eV).........	0,259	0,260	0,258	0,251 (*)

(*) D'après les résultats de J. Pagès-Nelson [4].

L'énergie d'activation du proton peut être calculée théoriquement en supposant que, dans une solution aqueuse diluée acide ou basique, l'ion se déplace, sous l'influence du champ électrique, d'un site d'équilibre occupé à un site libre en franchissant une barrière de potentiel. L'eau serait le siège d'une « diffusion structurale », conformément aux schémas



La séquence des sites du proton dans les acides, ou des lacunes de proton dans les bases, conditionne la mobilité.

La hauteur de la barrière de potentiel que doit franchir le proton avait été obtenue jusqu'ici (6) par l'intersection de deux courbes de Morse. On l'a déterminée par une méthode semi-empirique d'orbitales moléculaires (CNDO 2) (7). Les longueurs de liaison et les valeurs d'angles adoptées sont celles qui ont été trouvées expérimentalement (8), $\overline{OO}$ étant égal à 2,8 ± 0,1 Å. La figure 2 représente l'une des barrières ainsi obtenues. On a rassemblé dans le tableau suivant, pour les acides et les bases, quelques valeurs de cette hauteur en fonction de $\overline{OO}$.

	Base			Acide		
$\overline{OO}$ (Å).....	2,661	2,774	2,887	2,661	2,774	2,887
W (eV).....	0,0142	0,282	0,776	0,0991	0,420	0,917

En réalité, le niveau de départ est le niveau fondamental de vibration sur le site initial (0,23 eV) et il faudrait aussi tenir compte des niveaux de vibration du complexe intermédiaire. Quoi qu'il en soit, le tableau montre qu'il est possible de choisir la distance $\overline{OO}$ correspondant exactement à la valeur mesurée de l'énergie W.

(*) Séance du 19 juin 1972.

(1) D. Laforgue-Kantzer, *Electrochim. Acta*, 10, 1965, p. 585.

(2) E. Muller, Diplôme d'Études Supérieures, Lyon, 1966.

(3) A. Olivier, Diplôme d'Études Supérieures, Reims, 1967.

(4) J. Pagès-Nelson, *Thèse de doctorat*, Paris, 1969.

(5) K. Tran Cong, *Thèse de 3e cycle*, Lyon, 1969; K. Tran Cong, A. Laforgue et D. Laforgue-Kantzer, *Electrochim. Acta*, 17, 1972, p. 143.

(6) B. E. Conway, J. O. M. Bockris et H. Linton, *J. Chem. Phys.*, 24, 1936, p. 834.

(7) J. A. Pople, D. P. Santry et G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, 43, 1965, p. 5129; J. A. Pople et G. A. Segal, *Ibid.*, p. 5136 et 44, 1966, p. 158.

(8) C. L. Van Panthaleon Van Eck, H. Mendel et W. Boog, *Disc. Faraday Soc.*, 24, 1957, p. 200; C. L. Van Panthaleon Van Eck, H. Mendel et J. Pahrenfort, *Proc. Roy. Soc.*, 247, 1958, p. 472; M. D. Danford et H. A. Levy, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 3965.

Faculté des Sciences
de l'Université
de Tunis,
Département de Physique,
El-Menzah, Tunis
et
Université de Reims,
U. E. R.
Sciences Exactes et Naturelles,
Moulin de la Housse,
51100 *Reims,*
Marne.

PHOTOCHIMIE. — *Isomérisation photosensibilisée des azobenzènes.* Note (*) de MM. **René Arnaud**, **Jacques Ronayette** et **Jacques Lemaire**, présentée par M. Maurice Letort.

La photo-isomérisation sensibilisée des azobenzènes par des composés aromatiques et carbonylés est examinée en phase liquide. Par analyse des régimes photostationnaires, en présence ou en l'absence d'oxygène, et par mesures des rendements quantiques initiaux, un mécanisme n'impliquant que les niveaux triplets des azobenzènes est proposé.

Les études de photosensibilisation de l'isomérisation des azobenzènes, basées sur l'examen des régimes photostationnaires, ont conduit à des résultats expérimentaux incompatibles et à des interprétations très différentes [(1), (2)]. Dans le cadre d'une étude plus générale du comportement photochimique des azobenzènes, il nous a semblé indispensable de résoudre ces contradictions et d'élucider le mécanisme de photo-isomérisation sensibilisée.

Quand on emploie des sensibilisateurs aromatiques à des densités optiques convenables ($D_S < 1{,}5$), on doit accepter qu'un certain nombre de photons soit absorbé par les azobenzènes. Nous avons vérifié que les azobenzènes, aux concentrations employées (voisines de 10^{-5} mole.l^{-1}) ne modifient pas la fluorescence des donneurs aromatiques utilisés; nous acceptons donc un schéma cinétique classique impliquant uniquement des transferts d'énergie triplet-triplet. Ce schéma conduit à l'expression suivante de rapport des concentrations t_∞ et c_∞ des formes *trans* et *cis* à l'équilibre photostationnaire

$$\text{(I)} \qquad \frac{t_\infty}{c_\infty} = \frac{\varphi_t \, \varphi^0_{c \to t}}{\varphi_c \, \varphi^0_{t \to c}} \, \frac{\varepsilon_c \, \varphi_c + \dfrac{\varepsilon_S \, \varphi_S \, (S)}{\dfrac{1}{\tau \, k^S_c} + \dfrac{k^S_t}{k^S_c} t_\infty + c_\infty}}{\varepsilon_t \, \varphi_t + \dfrac{\varepsilon_S \, \varphi_S \, (S)}{\dfrac{1}{\tau \, k^S_t} + \dfrac{k^S_c}{k^S_t} c_\infty + t_\infty}},$$

(S) est la concentration du donneur aromatique;

ε_c, ε_t, ε_S sont respectivement les coefficients d'extinction molaire de la forme *cis*, de la forme *trans* et du donneur à la longueur d'onde d'excitation;

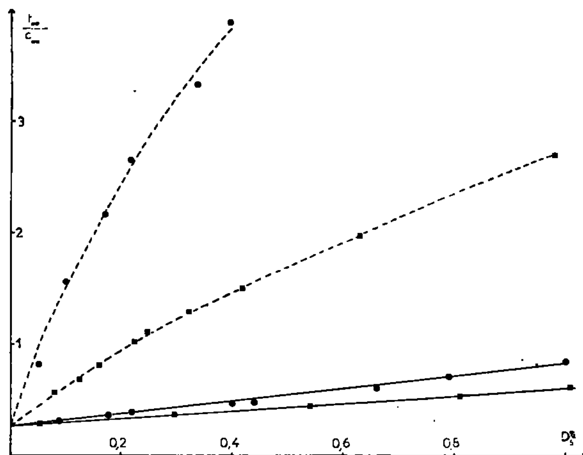
φ_c, φ_t, φ_S sont respectivement les rendements quantiques de transition intersystème de la forme *cis*, de la forme *trans* et du donneur;

$\varphi^0_{c \to t}$ et $\varphi^0_{t \to c}$ sont les rendement quantiques initiaux d'isomérisation directe des formes *cis* et *trans* à la longueur d'onde d'excitation [soit 0,40 et 0,10 à 313 nm (3), (4)];

τ est la durée de vie du triplet du donneur en l'absence d'accepteur;

k_t^S et k_c^S sont les constantes du transfert d'énergie qui produit le niveau triplet responsable de l'isomérisation.

La figure illustre les résultats obtenus, par exemple, avec le naphtalène [$E_T = 60{,}9$ kcal.mole^{-1}, $\varphi_S = 0{,}80$ (5), durée de vie du plus bas niveau triplet : $3{,}6.10^{-3}$ s] et le phénanthrène [$E_T = 62{,}2$ kcal.mole^{-1}, $\varphi_S = 0{,}80$ (6) durée de vie du plus bas niveau triplet : 2.10^{-3} s] dans des solutions aérées ou rigoureusement dégazées; la longueur d'onde d'excitation est 313 nm;



Variations du rapport t_∞/c_∞ en fonction de la densité optique du sensibilisateur $D_S = \varepsilon_S$ (S) :

● phénanthrène; — · — solution aérée;

■ naphtalène; - - - - - solution dégazée.

les coefficients d'extinction molaire du *trans*-azobenzène, du *cis*-azobenzène, du naphtalène et du phénanthrène sont respectivement 21100, 1160, 136 et 197 mole^{-1}.l.cm^{-1}.

Nous avons vérifié que l'oxygène dissous dans le cyclohexane, à des concentrations voisines de 10^{-3} mole.l^{-1} n'a pas d'influence sur la photo-isomérisation directe. Comme le montre la figure, l'oxygène dissous inhibe la sensibilisation sans la supprimer entièrement; une telle inhibition s'interprète par une désactivation des niveaux triplets des aromatiques par l'oxygène avec une constante de vitesse supérieures à 10^6 mole^{-1}.l.s^{-1} et vraisemblablement proche de celle d'un processus contrôlé par la diffusion (7.10^9 mole^{-1}.l.s^{-1}). Comme il subsiste en présence d'oxygène une sensibilisation pour des concentrations d'azobenzène proches de 10^{-5} mole.l^{-1}, la plus grande des constantes k_c^S ou k_t^S est nécessairement voisine de 10^{10} mole.l^{-1}.s^{-1}.

La figure montre qu'en présence d'oxygène t_∞/c_∞ est une fonction linéaire de D_S. L'expression (I) est compatible avec une telle linéarité car dans nos conditions expérimentales :

$$\text{(II)} \qquad \frac{1}{\tau_{O_2} k_t^S} + \frac{k_c^S}{k_t^S} c_\infty + t_\infty \cdot \frac{\varepsilon_S \varphi_S (S)}{\varphi_t \varepsilon_t} \simeq 0,5.10^{-4},$$

$$\text{(III)} \qquad \frac{1}{\tau_{O_2} k_c^S} + \frac{k_t^S}{k_c^S} t_\infty + c_\infty \sim \frac{1}{\tau_{O_2} k_c^S} = \text{Cte}.$$

τ_{O_2} est la durée de vie des niveaux triplets des aromatiques en présence d'oxygène. La pente de la droite nous permet de vérifier que k_c^S est voisine de 10^{10} mole.l^{-1}.s^{-1}.

L'analyse numérique de la courbe représentative des variations de c_∞/t_∞ en fonction de D_S permet d'atteindre, si l'on suppose $\varphi_c \simeq \varphi_t$, le rapport des constantes k_t^S et k_c^S :

$$\text{Naphtalène : } \frac{k_t^S}{k_c^S} = 0,5; \qquad \text{Phénanthrène : } \frac{k_t^S}{k_c^S} = 0,2.$$

De tels rapports de constantes conduiraient dans des conditions de sensibilisation, inaccessibles sur le plan expérimental à des valeurs de D_S convenables, à des régimes stationnaires riches en *trans*, déterminés par

$$\left|\frac{t_\infty}{c_\infty}\right|_{\text{limite}} = \frac{\varphi^0_{c\to t}\, \varphi_t}{\varphi^0_{t\to c}\, \varphi_c} \frac{k_c^S}{k_t^S}.$$

Ces résultats sont compatibles avec ceux de Hammond [1] et il n'est pas nécessaire pour les interpréter de faire appel aux niveaux singulets. Les résultats de Fischer [2] ont été obtenus avec des densités optiques D_S très élevées ($2,5 < D_S < 70$) et ne concordent pas avec nos mesures en milieu dégazé.

Avec un donneur carbonylé (le benzile), excité à 365 nm, les régimes stationnaires ne contiennent que quelques pour-cent de forme *cis*, compatibles avec un rapport k_t^S/k_c^S voisin de 0,17.

La mesure des rendements quantiques initiaux de photosensibilisation à 365 nm conduit aux résultats présentés dans le tableau suivant [(benzile) $\simeq$ 4.10^{-3} mole.l^{-1}] :

$10^5.t_0$ (mole.l^{-1}).............	3,00	3,30	3,85	8,00
$(\varphi^0_{t\to c})_S$.....................	0,027	0,026	0,032	0,024
$10^5.c_0$ (mole.l^{-1}).............	1,9	2,0	4,25	4,85
$(\varphi^0_{c\to t})_S$.....................	0,45	0,49	0,52	0,51

La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus en excitation directe à 365 nm ($\varphi^0_{t\to c} = 0,12$; $\varphi^0_{c\to t} = 0,48$) permet de proposer les interprétations suivantes :

— Le transfert d'énergie du niveau triplet du benzile vers l'azobenzène *trans* est quantitatif car sa vitesse devient indépendante de la concentration en azobenzène; mais ce triplet produit un niveau triplet T_2 qui n'est

pas le siège du processus responsable de la photoisomérisation. La conversion vers le triplet responsable de l'isomérisation T_1 a lieu avec une probabilité voisine de 0,25.

— Le transfert d'énergie du niveau triplet du benzile vers l'azobenzène *cis* est également quantitatif et la conversion $T_2 \rightarrow T_1$ a lieu avec une probabilité de 1.

Les constantes k_t^S et k_c^S apparaissent donc être des produits de constantes de vitesses de processus contrôlés par la diffusion par des probabilités de conversion interne entre les niveaux triplets des azobenzènes.

(*) Séance du 19 juin 1972.

(1) L. B. Jones et G. S. Hammond, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 4219.
(2) E. Fischer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 796.
(3) G. Zimmermann, L. Chow et U. J. Paik, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 3528.
(4) D. Gegiou, K. A. Muszkat et E. Fischer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 3907.
(5) A. R. Horrocks et F. Wilkinson, *Proc. Roy. Soc.*, A, 306, 1968, p. 257.
(6) C. A. Parker, *Photoluminescence of Solutions*, Elsevier, 1968, p. 315.

Laboratoire de Photochimie,
U. E. R. Sciences exactes et naturelles,
Ensemble Scientifique des Cézeaux
63170 *Aubière,*
Puy-de-Dôme.

PHYSIQUE DES MÉTAUX. — *Recherches sur le mécanisme de formation de la texture de laminage dans l'argent polycristallin.* Note (*) de MM. **Wojciech Truszkowski** et **Janusz Król**, présentée par M. Paul Bastien.

La formation de la texture de laminage dans l'argent polycristallin a été analysée, dans un large intervalle de déformation allant de 0 à 98,4 % d'écrouissage, à partir des figures des pôles { 111 } et des intensités des réflexions { 111 }, { 200 }, { 220 }, { 311 }, { 331 } et { 422 } dans les trois plans du métal : plan de laminage, plan normal au sens de laminage et plan normal à la direction transversale. La naissance et la disparition des composantes successives de la texture ont été suivies à l'aide des observations simultanées de la variation de l'intensité dans les trois plans soumis à l'examen et de l'analyse des figures des pôles.

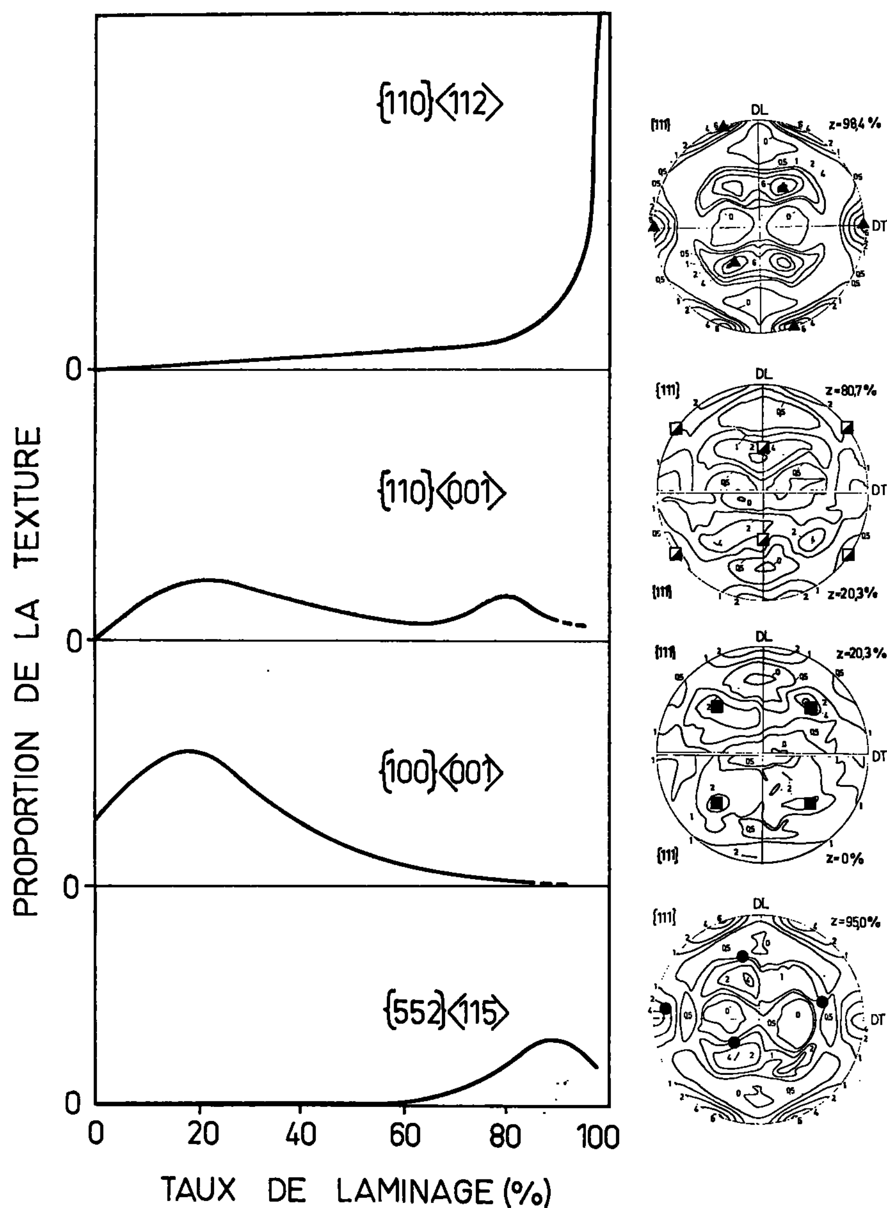
La formation de la texture de laminage dans l'argent polycristallin a été examinée dans un large intervalle de déformation à froid; on a analysé, pour des tôles ayant subi différents taux de déformation, les figures des pôles { 111 } et des intensités du rayonnement réfléchi du plan de laminage, de la direction de laminage et de la direction transversale.

On a utilisé, pour ces expériences, une tôle d'argent de 99,92 de pureté dont l'épaisseur était de 4,88 mm. La tôle recuite sous vide à la température de 500°C a été laminée à froid en six étapes jusqu'à la réduction de 98,4 %. A l'état recuit, l'argent se caractérisait par une texture cubique faiblement prononcée.

Les figures des pôles, enregistrées pour des éprouvettes provenant de la partie interne de la tôle, ont été déterminées par la méthode de transmission et de réflexion en utilisant le rayonnement K_α du molybdène. On a fait des mesures du rayonnement réfléchi par les plans cristallographiques suivants : { 111 }, { 200 }, { 220 }, { 311 }, { 331 } et { 422 } et ceci dans les trois plans du métal : plan de laminage, plan normal au sens de laminage et plan normal à la direction transversale. Pour une analyse des plans parallèles à la direction normale, on a employé des éprouvettes composées de plusieurs morceaux accolés.

Les diagrammes traduisant la variation des proportions des différentes composantes de la texture sont accompagnés des figures des pôles équi-aires correspondant aux maximums des courbes sur lesquelles on a marqué les orientations idéales respectives (*fig.*).

La proportion de la texture { 110 } ⟨ 112 ⟩ augmente lentement jusqu'à 80 % et s'accroît sensiblement au-dessus de 90 % de réduction



Variation des différentes composantes de texture avec le taux de laminage

par laminage. Dans nos expériences, la valeur maximale correspond au maximum de l'écrouissage (98,4 %) représenté sur le même diagramme par la figure des pôles {111} dont les maximums coïncident très bien avec

l'orientation idéale $\{110\}\langle 112\rangle$. Une rapide croissance de cette composante, notée au-dessus de 95 % de réduction, peut être attribuée à l'origine de la recristallisation. Cette hypothèse paraît être confirmée par les résultats des recherches faites par Rosi et coll. ([1]) qui ont identifié dans l'argent la texture de recristallisation $\{110\}\langle 112\rangle$.

La composante $\{110\}\langle 001\rangle$ apparaît au début du laminage et atteint un premier maximum à 20 % et un second à 80 % de réduction. La figure des pôles relative correspond à ces deux maximums mentionnés, la partie inférieure se rapportant à 20,3 % et la partie supérieure à 80,7 % de taux de laminage. L'existence de la texture $\{110\}\langle 001\rangle$ à de basses déformations a été observée par Truszkowski et coll. [([2]), ([3])] pour le cuivre polycristallin et le laiton 80-20 dans le même intervalle de taux de laminage.

La présence de cette texture et sa disparition à des taux de laminage élevés s'explique à partir des résultats des recherches sur des monocristaux d'argent d'orientations $(112)[11\bar{1}]$ et $(011)[21\bar{1}]$. Ahlborn, Heye et Wassermann ([4]) ont montré qu'à de hauts degrés de laminage la rotation dans la matrice et dans les macles conduit en premier lieu à la formation de l'orientation $(011)[100]$, qui au-delà de 90 % d'écrouissage, se transforme en $(011)[21\bar{1}]$. Le passage de l'orientation métastable $(011)[100]$ à l'orientation stable $(011)[21\bar{1}]$ a été également observé pour le cuivre par Heye et Wassermann ([5]) dans la zone au-dessus de 95 % de réduction pour le monocristal et à des taux inférieurs pour l'agrégat polycristallin.

Une quantité considérable de grains d'orientation cubique à l'état recuit est visible dans les trois réflexions $\{200\}$ ainsi que sur la figure des pôles. Il est significatif que les maximums de la texture cubique, dont l'intensité augmente avec le laminage, s'étendent cependant vers l'orientation idéale $\{110\}\langle 001\rangle$. Le maximum sur la courbe illustrant la formation de la texture cubique à 20 % de réduction est en accord avec l'aspect de la figure des pôles correspondante.

Au taux de laminage de 90 %, la texture $\{552\}\langle 115\rangle$ apparaît. L'activation du glissement dévié dans cette zone de déformation cause une apparition de l'orientation $\{112\}\langle 111\rangle$, qui, à des taux supérieurs de déformation, se transforme en $\{552\}\langle 115\rangle$ comme résultat du processus de maclage, ce qui est compatible avec les observations de Wassermann ([6]). Au cours de la poursuite du laminage, cette texture se change en orientation stable $\{110\}\langle 112\rangle$.

La méthode reposant sur l'évaluation quantitative de la texture ([7]) a permis aux auteurs de calculer le coefficient m_t qui traduit la sensibilité de l'argent à la formation de la texture de laminage ($m_t = 1,20$).

(*) Séance du 19 juin 1972.

(1) F. D. Rosi, B. H. Alexander et C. A. Dube, *Trans. A. I. M. E.*, 194, 1952, p. 189.
(2) W. Truszkowski et J. Król, *Mém. Sci. Rev. Métallurg.*, 65, 1968, p. 907.
(3) W. Truszkowski, J. Dutkiewicz et J. Szpunar, *Mém. Sci. Rev. Métallurg.*, 67, 1970, p. 355.
(4) W. Ahlborn, W. Heye et G. Wassermann, *Metall.*, 20, 1966, p. 696.
(5) W. Heye et G. Wassermann, *Z. Metallkunde*, 59, 1968, p. 617.
(6) G. Wassermann, *Z. Metallkunde*, 54, 1963, p. 61.
(7) W. Truszkowski et J. Król, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 807.

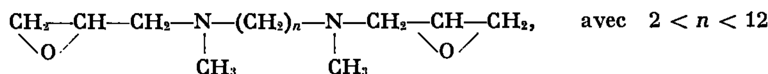
Institut
de Recherches métallurgiques,
Académie Polonaise des Sciences,
Ul Reymonta 25,
Cracovie, Pologne.

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude des propriétés d'échange anionique des réticulats cellulose*-N, N'-*diméthyl-bis* (*époxy*-2,3 *propyl*) *polyméthylènediamines*. Note (*) de MM. **Claude M. Bruneau, James Lesec** et **Claude Quivoron**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action de quelques N, N'-diméthyl-bis (époxy-2,3 propyl) polyméthylènediamines sur la cellulose, conduit à des résines douées de bonnes propriétés d'échange anionique. La sélectivité des différents réticulats vis-à-vis des ions Cl^-, Br^-, NO_3^-, I^-, ClO_4^- et SCN^- augmente avec la longueur de l'agent réticulant. L'accroissement correspondant du caractère hydrophobe des résines peut être à l'origine des sélectivités observées.

Les dérivés cellulosiques résultant de l'action des époxyamines sur la cellulose, comportent des fonctions aminées possèdant des propriétés d'échange anionique. C'est le cas de la N-diéthylamino-hydroxypropyl-cellulose [(1), (2)] qui présente de bonnes propriétés de gonflement et de vitesse d'échange. Les composés difonctionnels comme la N-diméthyl-bisépoxypropylamine (3), permettent également d'obtenir des résines échangeuses d'anions (capacités d'échange de l'ordre de 2 méquiv/g) dont la sélectivité vis-à-vis d'un certain nombre d'anions a déjà été décrite (4).

L'utilisation, en tant qu'agents réticulants de la cellulose, des N, N'-diméthyl-bis (époxy-2,3 propyl) polyméthylènediamines :

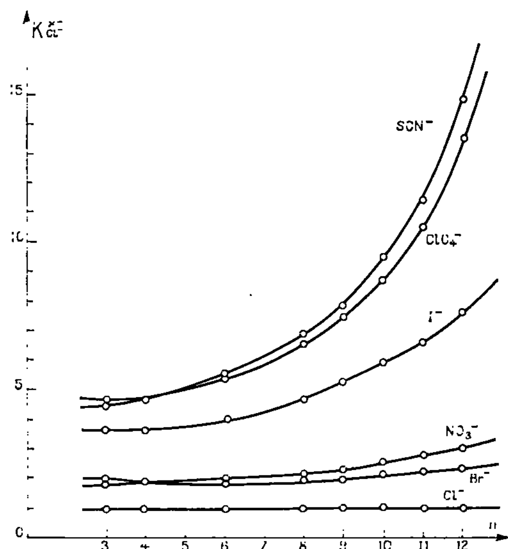


nous a permis de synthétiser récemment [(5), (6)] des réticulats dont la dimension des mailles augmente vraisemblablement avec la longueur du réactif réticulant et qui présentent la particularité de comporter deux fonctions aminées par pont. Nous avons été amenés à étudier les caractéristiques de ces nouvelles résines échangeuses d'anions.

Nous avons, au préalable, déterminé les diverses capacités d'échange par dosage acidimétrique en retour, après la mise en équilibre des résines avec une solution d'acide chlorhydrique en excès, à force ionique constante. Comme l'équilibre précédent est atteint assez rapidement, les suspensions sont filtrées au bout de 20 mn, puis lavées par l'eau pour éliminer les ions retenus dans la résine par équilibre de Donnan. Les capacités d'échange sont obtenues par dosage à l'aide d'une solution de soude. Elles varient, pour l'ensemble des résines, entre 2 et 3 méquiv/g. La comparaison de ces valeurs avec celles fournies par la microanalyse organique, permet de montrer que la quasi-totalité des fonctions aminées (90 à 98 % selon la

nature de la résine) participent aux réactions d'échange. Nous avons, par ailleurs, vérifié l'invariabilité des capacités des différentes résines à l'issue d'échanges successifs effectués après des régénérations par des solutions molaires de soude.

Nous avons effectué l'étude de la sélectivité des différentes résines vis-à-vis des anions : Cl^-, Br^-, NO_3^-, I^-, ClO_4^- et SCN^-, en déterminant expérimentalement les constantes apparentes d'échange des anions pris



Variations des constantes apparentes d'échange $K_{Cl^-}^{X^-}$ des anions Br^-, NO_3^-, I^-, ClO_4^- et SCN^- par rapport à l'anion Cl^-, des différentes résines bis-époxydiamine-cellulose en fonction de la longueur du réactif réticulant.

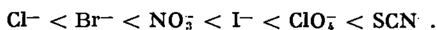
deux à deux. La méthode, analogue à celle qui permet de mesurer les capacités d'échange, consiste à mettre en équilibre la résine étudiée avec une solution équimoléculaire de deux anions, dont l'un seulement possède un sel d'argent peu soluble. Un dosage de la solution par une solution de nitrate d'argent permet alors de connaître, compte tenu de la valeur de la capacité d'échange, les quantités respectives des anions fixés et, par conséquent, de calculer les différentes constantes apparentes d'échange

$$K_{Y^-}^{X^-} = \frac{(X^-)_{rés}\,(Y^-)_{sol}}{(X^-)_{sol}\,(Y^-)_{rés}}$$

(X^-) et (Y^-) désignant les concentrations respectives des anions dans la résine (rés) et dans la solution (sol).

La figure représente les variations des constantes apparentes d'échange ainsi déterminées, par rapport à l'anion Cl^-, en fonction de la longueur

du réactif réticulant. Elle indique que, pour chacunes des résines étudiées, l'ordre d'affinité est sensiblement le même que celui fourni par les résines commerciales :



$$Cl^- < Br^- < NO_3^- < I^- < ClO_4^- < SCN^- .$$

On constate plus particulièrement que, pour un couple donné d'anions, les constantes apparentes d'échange sont d'autant plus grandes que le réactif réticulant est plus long. Cet effet est très important et est, *a priori*, en contradiction avec les propriétés des résines anioniques commerciales qui sont généralement d'autant plus sélectives que leurs taux de pontage sont plus élevés. Les celluloses réticulées par les bisépoxydiamines les plus longues doivent correspondre, en effet, aux résines commerciales à bas taux de pontage.

Ces sélectivités croissantes avec la longueur de l'agent réticulant peuvent être interprétées par l'augmentation correspondante du caractère hydrophobe des résines, qui modifie les interactions résine-ions solvatés. Les anions les plus volumineux et qui sont les moins solvatés, ont alors des affinités, pour une résine donnée, d'autant plus grandes que celle-ci est plus hydrophobe. Ce caractère hydrophobe est très vraisemblablement le facteur qui conditionne la sélectivité des réticulats étudiés. Des recherches analogues portant sur d'autres macromolécules hydroxylées (amylose, alcool polyvinylique) sont actuellement en cours.

(*) Séance du 12 juin 1972.

(1) G. Champetier, E. Kelecsenyi, G. Montegudet et J. Petit, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 269.

(2) E. Sélégny, *Thèse*, Paris, 1956.

(3) C. M. Bruneau, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2413.

(4) C. M. Bruneau et J. R. Prigent, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4748.

(5) J. Lesec, *Thèse de Doctorat d'État*, Paris, 1972.

(6) C. M. Bruneau et J. Lesec, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 143; C. M. Bruneau, J. Lesec et C. Quivoron, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972 (sous presse).

C. M. B. : *Laboratoire de Physicochimie macromoléculaire, Faculté des Sciences, route de Laval, 72000 Le Mans, Sarthe;*

J. L. et C. Q. : *Laboratoire de Physicochimie macromoléculaire, Université de Paris VI, École Supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, 75005 Paris.*

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Détermination des paramètres viscosimétriques du poly(paradiphénylène adipamide) à l'aide des températures de fusion.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Bollinger** et **Claude Aubineau**, présentée par M. Georges Champetier.

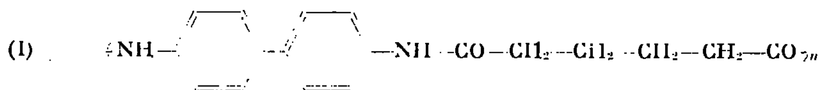
Les auteurs décrivent la détermination des paramètres viscosimétriques du poly (paradiphénylène adipamide) dans H_2SO_4 concentré, par application de la relation de Flory sur les températures de fusion des oligomères, et en utilisant la molécule modèle de DP = 1.

La viscosité intrinsèque d'un polymère en solution est directement reliée à sa masse moléculaire moyenne viscosimétrique par la relation de Mark-Houwink-Sakurada :

$$[\eta] = K.M_v^{\alpha},$$

où K et α sont des valeurs caractéristiques pour un système polymère-solvant-température donné. Cette relation s'applique également, dans le cas d'un échantillon possédant une distribution « normale » des masses moléculaires ([1]), à la masse moléculaire moyenne en nombre ou en poids, à condition d'ajuster le paramètre K.

Pour déterminer les paramètres K et α, il est nécessaire de mesurer la masse moléculaire moyenne des échantillons, fractionnés ou non, par une autre méthode. Dans le cas des polymères insolubles dans des solvants convenables, les techniques classiques (diffusion de la lumière, osmométrie, dosage de groupements terminaux, perméation sur gel) sont inutilisables. Il en est ainsi pour le poly(paradiphénylène adipamide) :

(I) 

pour lequel nous avons appliqué la relation de Flory sur les températures de fusion ([2])

$$\frac{1}{T_f} = \frac{1}{T_f^{\circ}} + \frac{2R}{\Delta H_f}\frac{1}{\overline{DP}_n}.$$

Dans cette formule :

T_f est la température de fusion du polymère étudié (en °K);

T_f° est la température de fusion du polymère de degré de polymérisation infini, en absence de diluant (en °K);

R est la constante des gaz parfaits, en cal/mole/°K;

ΔH_f est la chaleur de fusion par motif structural en cal;

$\overline{DP}_n$ est le degré de polymérisation moyen en nombre du polymère étudié, dont on suppose qu'il possède une répartition « normale » ([1]) de masses moléculaires.

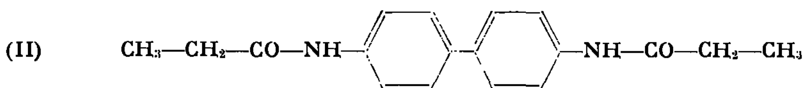
Cette relation linéaire entre les grandeurs $1/T_f$ et $1/\overline{DP}_n$ a déjà été vérifiée expérimentalement, en particulier par Flory et coll. ([3]), sur divers polyesters et polyamides.

Les divers échantillons de polymère (I) auquel elle est appliquée ici sont caractérisés par leur viscosité inhérente

$$\eta_{\text{inh}} = \frac{1}{C} \text{Log}_e \frac{t}{t_0}$$

mesurée à 25°C sur des solutions de concentrations inférieures à 5.10^{-3} g.ml^{-1} dans H_2SO_4 concentré. Une étude précédente [4] a montré que, dans ces conditions, la viscosité inhérente peut être assimilée, à 1 % près, à la viscosité intrinsèque.

La représentation graphique de la relation de Flory peut être caractérisée par deux points remarquables correspondant à un degré de polycondensation soit infini, soit égal à l'unité. Pour définir le premier point, nous avons utilisé le fait que la température de fusion des polymères (I) ne dépend pratiquement pas de la viscosité pour $\eta_{\text{inh}} \geq 35$ ml.g^{-1} et vaut alors 510°C [5]. Le deuxième point a été obtenu par mesure de la température de fusion du bis (propionamido)-4.4′ biphényle :

(II) 

En effet, cette molécule, dans laquelle le motif biphényle est conjugué avec les deux groupes amide contigus, simule bien le motif monomère de la structure (I).

Ce modèle a été obtenu par réaction de Schotten-Baumann de la benzidine sur le chlorure de propionyle, en solution dans CCl_4 à température ambiante, en présence de triéthylamine comme accepteur d'acide chlorhydrique.

Ses caractéristiques thermiques, déterminées au « Thermo-analyzer Du Pont 900 », sont :

$T_f = 320$°C [litt. : $T_f = 317$° [6], 320° [7]];

$\Delta H_f = 9{,}76$ kcal/mole.

En portant sur un diagramme l'inverse du degré de polycondensation en fonction de l'inverse de la température de fusion, les points représentatifs de ce modèle et du polyamide de degré de polycondensation infini définissent une droite dont la pente donne pour la chaleur de fusion : $\Delta H_f = 10{,}0$ kcal/motif, valeur voisine de celle du modèle (II). Par ailleurs, la chaleur de fusion du polyamide (I) calculée par la formule de Kirshenbaum [8] est de 10,5 kcal/motif. L'ensemble de ces résultats concordants confirme la validité de nos mesures.

Des essais sur quelques polyamides et polyesters connus, nous ont également montré que la pente de la droite de Flory, ainsi déterminée à partir des températures de fusion du polymère et de la molécule modèle correspondante, donne une bonne approximation de la chaleur de fusion expérimentalement observée.

Les températures de fusion instantanée déterminées précédemment [5] pour des échantillons de polymère (I) de viscosités inhérentes variées,

TABLEAU

η_{inh} (ml.g^{-1}) ([a])	4,5	7	8	11	14	18	21
T_f (°K)...........	593 (*)	693	705	723	743	748	766
$\overline{DP}_n$ estimé.......	1	2,47	2,91	3,88	5,95	6,85	14,7

(*) Modèle (II).
([a]) Mesurées à 25°C sur des solutions $C < 5.10^{-3}$ g.ml^{-1} dans H_2SO_4 conc.

permettent d'estimer (tableau) les degrés de polycondensation moyens en nombre $\overline{DP}_n$ par interpolation graphique sur la droite de Flory.

Ces valeurs estimées de $\overline{DP}_n$, portées en fonction de la viscosité inhérente η_{inh} sur un diagramme en coordonnées bi-logarithmiques, conduisent à une relation linéaire dont les deux paramètres sont déterminés par la méthode des moindres carrés :

$$\eta_{inh} = 11,25.10^{-2}\,\overline{M}_n^{0,642} \quad \text{(en ml.g}^{-1}\text{)},$$

dans H_2SO_4 concentré et à 25°C.

Ce résultat peut être rapproché de celui indiqué par Nagaoka et coll. [9] pour le poly (métaxylylène adipamide), dans le métacrésol à 30°C :

$$[\eta] = 15,66.10^{-2}\,\overline{M}_n^{0,646} \quad \text{(en ml.g}^{-1}\text{)}.$$

De plus, l'application numérique de la relation empirique :

$$K = 132\ (2,4.10^{-5})^{\alpha}$$

proposée par Pavlova et Rafikov [10] conduit, lorsque $\alpha = 0,642$, à la valeur $K = 14,28.10^{-2}$, ce qui correspond bien à l'ordre de grandeur de notre résultat.

(*) Séance du 12 juin 1972.
(1) P.-J. FLORY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 1936, p. 1877.
(2) P.-J. FLORY, *J. Chem. Phys.*, 17, 1949, p. 223.
(3) R. D. EVANS, H. R. MIGHTON et P. J. FLORY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 2018.
(4) C. AUBINEAU, R. AUDEBERT et G. CHAMPETIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 533.
(5) C. AUBINEAU, R. AUDEBERT et G. CHAMPETIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1404.
(6) F. J. A. BROGAN, *J. Chem. Soc.*, 1927, p. 1382.
(7) N. P. BUU-HOÏ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1945, p. 587.
(8) I. KIRSHENBAUM, *J. Polymer. Sci.*, A, 3, 1965, p. 1869.
(9) T. NAGAOKA, M. NAKAJIMA, Z. MAKITA et M. MITSUYOSHI, *Tokyo Kagaku Zasshi*, 74, 1971, p. 786.
(10) S. A. PAVLOVA et S. R. RAFIKOV, *Vysokomol. Soedin.*, 1, 1959, p. 623.

Laboratoire
de Physicochimie macromoléculaire
de l'Université de Paris VI,
École Supérieure de Physique
et Chimie,
10, *rue Vauquelin,*
75005 *Paris.*

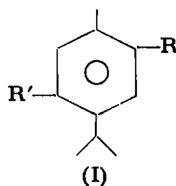
CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Synthèse et dimérisation d'isopropénylparacymènes.* Note (*) de MM. **Robert Lalande**, **Jean-Pierre Pillion**, Mmes **Francine Flies** et **Jeanine Roux**, présentée par M. Henri Normant.

En présence de divers catalyseurs de polymérisation, les isopropényl-2 et isopropényl-3 paracymènes et leurs dérivés en para donnent des dimères à structure indanique. Avec le chlorure d'aluminium, l'isopropényl-2 méthoxy-5 paracymène, suivant la température, conduit à un dimère insaturé.

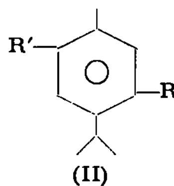
La polymérisation de l'α-méthylstyrène par l'acide sulfurique ([1]), $SnCl_4$ ([2]) ou l'acide formique conduit, soit à un dimère saturé indanique, soit à des dérivés insaturés. Avec $AlCl_3$ ou des catalyseurs du type Ziegler ([3]), on obtient des polymères dont la masse moléculaire augmente d'autant plus que la température de réaction est basse.

Nous avons étudié l'action de divers catalyseurs de polymérisation sur l'isopropényl-2 paracymène, l'isopropényl-3 paracymène et certains de leurs dérivés dans le but de comparer la différence de réactivité éventuelle du groupe isopropényle, suivant la nature du substituant en ortho, méthyle ou isopropyle, et en fonction de l'introduction d'un autre substituant en para du groupe insaturé.

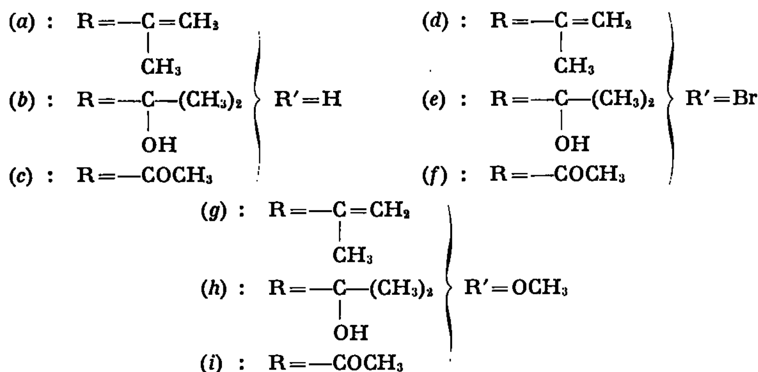
Les isopropénylparacymènes (I *a*), (II *a*), (I *d*), (II *d*), (I *g*), (II *g*) sont obtenus par déshydratation à l'aide de $KHSO_4$ des alcools correspon-

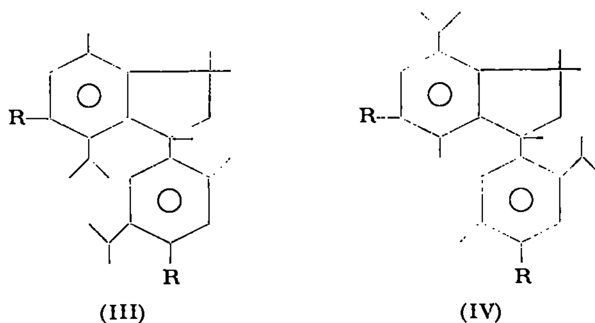


(I)



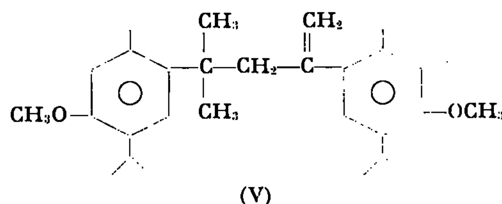
(II)





(III) (IV)

(*a*) R = H; (*b*) R = Br; (*c*) R = OCH_3



(V)

dants (I *b*), (II *b*), (I *e*), (II *e*), (I *h*) et (II *h*). L'alcool (II *b*) est préparé par condensation de l'acétone sur le magnésien du bromo-3 paracymène. Les autres sont obtenus par condensation d'halogénure de méthylmagnésium sur les dérivés acétylés correspondants (I *c*), (I *f*), (II *f*), (I *i*) ou (II *i*).

Les résultats des tentatives de polymérisation des isopropénylparacymènes (I *a*) et (II *a*) sont rassemblés dans le tableau I. Dans tous les cas, on obtient un dimère saturé. Par analogie avec les résultats concernant l'α-méthylstyrène [1], il s'agit vraisemblablement d'un dimère à structure indanique. (I *a*) donnerait (III *a*) et (II *a*) conduirait à (IV *a*). Dans les deux cas, le spectre infrarouge montre une bande à 790 cm^{-1} caractéristique des cycles aromatiques substitués en 1, 2, 3, 4. Les spectres de RMN (CD_3COCD_3) ne comportent pas de signal correspondant à des protons éthyléniques; ils indiquent, par contre, la présence de cinq protons aromatiques à 6,97 et $7{,}50.10^{-6}$ pour (III *a*) et entre 6,6 et $7{,}85.10^{-6}$ pour (IV *a*).

Les essais de polymérisation sur les bromoisopropénylparacymènes (I *d*) et (II *d*) sont effectués dans le dichloro-1.2 éthane à 20° en présence de $AlCl_3$. A partir de (I *d*), on isole un dimère saturé F 140°C (Rdt 40 % en 5 h) auquel on a attribué la structure (III *b*); en RMN, l'intégration d'un multiplet situé entre 6,79 et $7{,}45.10^{-6}$ ($CDCl_3$) donne trois protons aromatiques. (II *d*) conduit également à un dérivé saturé (IV *b*), F 180°C (Rdt 50 % en 5 h); en RMN, on trouve trois protons aromatiques par intégration du signal à $7{,}29.10^{-6}$.

TABLEAU I

Monomère	Catalyseur	Solvant	Température de réaction (°C)	Durée (h)	Rdt (%)	F (°C)
	H_2SO_4	–	20	2	80	60
	$AlCl_3$	$ClCH_2CH_2Cl$	20	5	73	60
	»	»	0	5	78	60
	»	*n*-heptane	—40	5	90	60
	»	»	—80	5	0	–
(I *a*).....	$LiAlH_4 + TiCl_4$ (Al/Ti = 1)	»	—40	6	90	60
	»	»	—80	6	100	60
	$(i\text{-}C_4H_9)_3\,Al + TiCl_4$ (Al/Ti = 1)	»	20	7	65	60
	»	»	—80	8	0	–
	H_2SO_4	–	20	2	75	90
	$AlCl_3$	$ClCH_2CH_2Cl$	0	5	72	90
	»	»	20	5	72	90
	»	*n*-heptane	—40	5	92	90
	»	»	—80	5	0	–
(II *a*).....	$LiAlH_4 + TiCl_4$ (Al/Ti = 1)	»	—80	6	100	90
	$(i\text{-}C_4H_9)_3 + TiCl_4$ (Al/Ti) = 1	»	20	7	100	90
	»	»	—80	8	0	–

L'isopropényl-2 méthoxy-5 paracymène (I *g*) avec $AlCl_3$ dans l'heptane conduit, après 7 h, suivant la température, à des dimères de structure (III) ou (V). A 0°C, on isole un dimère F 62°C (Rdt 62 %) auquel nous avons attribué la structure (V); en infrarouge, on observe une bande $\nu_{C=C}$ à 1625 cm^{-1}, une bande de valence ν_{C-H} du groupe $=CH_2$ à 3 075 cm^{-1} et une bande de déformation hors du plan γ_{C-H} à 895 cm^{-1} caractéristique des composés $R'R''C=CH_2$; par RMN on peut mettre en évidence, notamment, quatre protons aromatiques (6,41 et 7,04.10^{-6}), deux protons vinyliques (4,72 et 4,98.10^{-6}), deux protons méthyléniques en α d'une double liaison (2,87.10^{-6}). A 80°C, on obtient un dimère saturé F 142°C (Rdt 50 %) auquel nous attribuons la structure (III *c*); on note en particulier en RMN, trois protons aromatiques entre 6,38 et 7,21.10^{-6}. A 20°C, on obtient un mélange des deux dimères précédents. Nous avons vérifié que (V), traité par $AlCl_3$, à des températures variables entre 20 et 80°C conduit à des quantités croissantes de (III *c*).

Avec l'isopropényl-3 méthoxy-6 paracymène (II *g*) dans les conditions précédentes, on n'isole qu'un seul dimère F 172°C (IV *c*) : trois protons aromatiques à 6,50, 6,53 et 7,10.10^{-6}.

TABLEAU II

	É ou F (°C)	n_D^{20}	d_4^{20}	Calculé % C	H	O	Br	Trouvé % C	H	O	Br
(I*a*)..	$63/_{0,3}$	1,5077	0,8788	89,66	10,34	–	–	89,56	10,40	–	–
(II*a*).	$50/_{0,1}$	1,5050	0,8790	89,66	10,34	–	–	88,68	10,34	–	–
(I*b*)..	$87/_{0,1}$	1,5153	0,9584	81,25	10,42	8,33	–	81,25	10,45	8,46	–
(11*b*).	48	–	–	81,25	10,42	8,33	–	80,73	10,22	–	–
(I*d*)..	$82/_{0,5}$	1,5432	1,1922	61,66	6,72	–	31,62	61,75	6,73	–	31,75
(II*d*).	$83/_{0,5}$	1,5419	1,1915	61,66	6,72	–	31,62	61,60	6,74	–	31,93
(I*e*)..	82	–	–	57,57	7,01	5,90	29,52	57,05	7,00	6,56	29,86
(II*e*.)	86	–	–	57,57	7,01	5,90	29,52	58,65	6,93	5,68	28,58
(I*g*)..	$79/_{0,4}$	1,5176	0,9375	82,29	9,87	7,84	–	82,30	9,52	7,96	–
(II*g*).	$74/_{0,2}$	1,5124	0,9300	82,29	9,87	7,84	–	82,47	9,75	7,63	–
(I*h*)..	74	–	–	75,62	9,98	14,40	–	75,44	9,85	14,73	–
(II*h*).	62	–	–	75,62	9,98	14,40	–	75,51	10,06	14,44	–

En résumé, dans les conditions où nous avons opéré les isopropényl-2 et isopropényl-3 paracymènes et leurs dérivés bromés et méthoxylés en para conduisent uniquement à des dimères.

(*) Séance du 5 juin 1972.

(1) M. TIFFENEAU, *Ann. Chim.*, 10, 1907, p. 158.
(2) H. STAUDINGER et F. BREUSCH, *Chem. Ber.*, 62, 1929, p. 442.
(3) YUTAKA SAKURADA, *J. Polymer Sci.*, 1963, p. 2407.
(4) E. BERGMANN, H. TAUBADEL et H. WEISS, *Chem. Ber.*, 64, 1931, p. 1493.

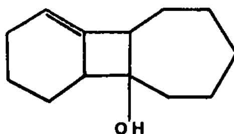
École Nationale Supérieure de Chimie,
Chimie appliquée,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33400 *Talence,*
Gironde.

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline et conformation du parabromobenzoate du tricyclo*-[6.5.0.0^{2,7}] *tridécène*-6 *ol*-1. Note (*) de

MM. **Alain Courtois**, **Jean Protas**, **Jean-Jacques Brunet** et **Paul Caubère**, présentée par M. Jean Wyart.

Le parabromobenzoate du tricyclo-[6.5.0.0^{2,7}] tridécène-6 ol-1 cristallise dans l'holoédrie du système triclinique avec a = 7,698 Å, b = 17,450 Å, c = 6,984 Å, α = 93°20′, β = 106°30′, γ = 97°40′. La structure a été résolue par une méthode directe de détermination des phases. Les atomes d'hydrogène et l'oxygène de la fonction alcool fixés sur les atomes du cycle à quatre atomes de carbone sont tous en position *cis*.

En condensant l'énolate de la cycloheptanone sur le chloro-1-cyclohexène en solution dans le tétrahydrofuranne en présence de $NaNH_2$, on isole (1) parmi les produits de la réaction un alcool éthylénique tertiaire. L'étude des spectres RMN et infrarouge, ainsi que des considérations mécanistiques (1) appuyées sur la comparaison avec des réactions analogues en série arynique (2), conduisent à attribuer à cet alcool le squelette carboné suivant :



Afin de confirmer la structure proposée et en particulier de préciser la stéréochimie au niveau des jonctions, un monocristal du parabromobenzoate a été préparé en vue d'étudier la structure cristalline.

Le cristal appartient à l'holoèdrie du système triclinique. Les paramètres cristallins, affinés par une méthode de moindres carrés à partir d'un cliché de poudre réalisé avec double monochromateur, sont : a = 7,698 Å b = 17,450 Å, c = 6,984 Å, α = 93°20′, β = 106°30′, γ = 97°40′; V = 890 Å^3; d_c = 1,40 g/cm^3; Z = 2.

2 241 réflexions ont été enregistrées sur diffractomètre automatique à trois cercles avec le rayonnement K_α du cuivre. Les intensités ont été corrigées des phénomènes de Lorentz et de polarisation. L'absorption a été négligée. La structure cristalline a été résolue par une méthode directe de détermination des phases [(3), (4), (5)]. 324 phases ont été ainsi déterminées. Les sections de la densité électronique effectuées avec les facteurs de structure normalisés E_h comme coefficients de Fourier ont fait apparaître la totalité de la molécule à l'exception des atomes d'hydrogène. L'affinement des coordonnées fractionnaires de chaque atome, affecté d'un facteur d'agitation thermique anisotrope conduit au facteur résiduel

$R = \Sigma | K | F_o | - | F_c | | / \Sigma K | F_o | = 0{,}064$. Le tableau joint donne les valeurs des coordonnées fractionnaires de chaque atome et les coefficients β_{ij} correspondants du tenseur d'agitation thermique défini par la relation

$$T_j = \exp[-(\beta_{11} h^2 + \beta_{22} k^2 + \beta_{33} l^2 + \beta_{12} hk + \beta_{13} hl + \beta_{23} kl)].$$

La figure 1, projection de la molécule sur le plan moyen correspondant aux atomes du cycle à 4 atomes C, indique les distances interatomiques en angströms. La figure 2 indique les principaux angles de liaisons en degrés. Les déviations standard sur les distances sont toutes de l'ordre de 0,01 Å et sur les angles, inférieures à 0,9°.

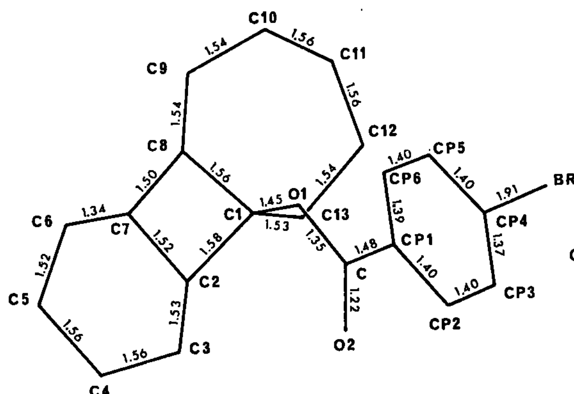


Fig. 1

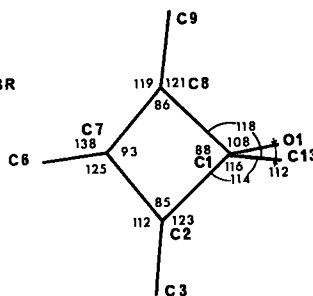
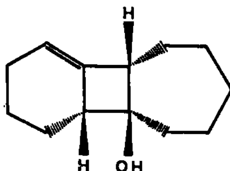


Fig. 2

Le cycle à quatre atomes de carbone n'est pas plan. Les plans C 2, C 7, C 8 et C 1, C 2, C 8 font entre eux un angle dièdre de 152°. Les atomes d'hydrogène et la fonction alcool fixés sur les atomes de ce cycle sont tous en position *cis*.



Les atomes C 2, C 5, C 6 et C 7 du cycle à six atomes de carbone sont situés dans un même plan à moins de 0,04 Å; les atomes C 3 et C 4 sont nettement de part et d'autre de ce plan (respectivement 0,57 et 0,24 Å). La liaison éthylénique est localisée entre les atomes C 6 et C 7. Le cycle à sept atomes de carbone présente une forme chaise : les atomes C 9, C 10 C 12 et C 13 se trouvent dans un même plan à 0,06 Å près; les atomes C 1

TABLEAU

Parabromobenzoate de tricyclo-[6.5.0.$0^{2,7}$] *tridécène*-6 *ol*-1
Coordonnées atomiques et coefficients du tenseur d'agitation thermique anisotrope
(la déviation standard $10^4\ \sigma$ sur les coordonnées figure entre parenthèses)

Atomes	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
BR........	—0,3934 (1)	—0,0877 (1)	0,3916 (1)	0,0302	0,0041	0,0425	—0,0013	0.0289	0,0010
CP 1.......	—0,0892 (9)	0,1072 (4)	0,1269 (10)	0,0144	0,0025	0,0210	0,0008	0,0084	0,0020
CP 2.......	—0,1906 (11)	0,0410 (5)	0,0024 (14)	0,0204	0,0034	0,0241	—0,0021	0,0118	—0,0005
CP 3.......	—0,2820 (12)	—0,0175 (5)	0,0829 (14)	0,0228	0,0032	0,0272	—0,0008	0,0145	0,0008
CP 4.......	—0,2695 (10)	—0,0076 (4)	0,2820 (13)	0,0181	0,0031	0,0330	0,0020	0,0192	0,0067
CP 5.......	—0,1699 (12)	0,0576 (5)	0,4107 (12)	0,0234	0,0036	0,0272	0,0005	0,0185	0,0029
CP 6.......	—0,0786 (11)	0,1156 (4)	0,3292 (12)	0,0217	0,0029	0,0230	0,0012	0,0159	0,0018
C..........	0,0061 (10)	0,1672 (4)	0,0349 (12)	0,0181	0,0030	0,0191	0,0002	0,0080	0,0004
O 1........	0,1128 (6)	0,2241 (2)	0,1739 (6)	0,0208	0,0028	0,0176	—0,0035	0,0110	0,0003
O 2........	—0,0106 (9)	0,1670 (4)	—0,1433 (9)	0,0297	0,0040	0,0203	—0,0051	0,0143	—0,0008
C 1........	0,2173 (10)	0,2881 (4)	0,1118 (10)	0,0199	0,0026	0,0191	—0,0017	0,0119	0,0016
C 2........	0,0950 (10)	0,3372 (4)	—0,0396 (12)	0,0214	0,0030	0,0224	0,0028	0,0137	0,0016
C 3........	0,1086 (14)	0,3459 (5)	—0,2509 (12)	0,0312	0,0039	0,0208	0,0062	0,0157	0,0056
C 4........	0,0558 (14)	0,4272 (5)	—0,3011 (16)	0,0289	0,0043	0,0312	0,0070	0,0140	0,0064
C 5........	0,1937 (15)	0,4947 (6)	—0,1602 (17)	0,0302	0,0040	0,0372	0,0036	0,0184	0,0094
C 6........	0,2581 (12)	0,4769 (5)	0,0567 (16)	0,0233	0,0034	0,0401	0,0037	0,0253	0,0045
C 7........	0,2015 (9)	0,4068 (4)	0,1072 (12)	0,0183	0,0034	0,0260	0,0031	0,0154	—0,0002
C 8........	0,2594 (10)	0,3582 (4)	0,2763 (11)	0,0208	0,0029	0,0202	0,0003	0,0079	—0,0007
C 9........	0,4517 (13)	0,3802 (4)	0,4281 (14)	0,0269	0,0029	0,0277	—0,0026	0,0068	—0,0002
C 10.......	0,5274 (15)	0,3103 (5)	0,5285 (14)	0,0303	0,0041	0,0230	0,0001	0,0056	0,0011
C 11.......	0,6261 (15)	0,2651 (6)	0,4031 (17)	0,0232	0,0050	0,0307	0,0030	—0,0017	0,0022
C 12.......	0,4955 (12)	0,2169 (5)	0,2084 (14)	0,0223	0,0041	0,0299	0,0045	0,0067	0,0014
C 13.......	0,3795 (10)	0,2628 (4)	0,0527 (11)	0,0194	0,0037	0,0236	0,0034	0,0153	0,0029

et C 8 d'une part et C 11 d'autre part se trouvent de part et d'autre de ce plan (respectivement de l'ordre de 1 et 0,7 Å). Le cycle benzénique et l'atome de brome sont coplanaires à $\pm$ 0,004 Å au plus. Les atomes C, O 1 et O 2 sont eux-mêmes dans ce plan à 0,02, 0,15 et 0,09 Å près. Les positions des atomes d'hydrogène sont en cours de détermination.

Ce travail établit définitivement et sans ambiguïté la structure du parabromobenzoate considéré. De plus, une étude des spectres RMN de l'alcool correspondant en présence de quantités croissantes du complexe Eu $(DPM)_3$ [6] dont les résultats sont compatibles avec ceux présentés ici, a permis d'établir la structure d'une série d'alcools du même type [1].

(*) Séance du 12 juin 1972.
[1] P. Caubère et J.-J. Brunet (à paraître).
[2] P. Caubère, G. Guillaumet et M. S. Mourad, *Tetrahedron*, 28, 1972, p. 95.
[3] G. Germain, P. Main et M. M. Woolfson, *Acta Cryst.*, B 26, 1970, p. 274.
[4] G. Germain, P. Main et M. M. Woolfson, *Acta Cryst.*, A 27, 1971, p. 368.
[5] G. Germain et M. M. Woolfson, *Acta Cryst.*, B 24, 1968, p. 91.
[6] J. K. M. Sanders et H. William, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 641.

A. C. et J. P. :
Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie,
Équipe de recherche associée au C. N. R. S;
J. J. B. et P. C. :
Laboratoire de Chimie organique I,
Université de Nancy I,
Faculté des Sciences,
Centre de IIe cycle,
Case officielle nº 72,
54000 *Nancy*-01,
Meurthe-et-Moselle.

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation d'un hydruronitrure de strontium : Sr_2NH.* Note (*) de MM. **Jean-François Brice**, **Jean-Pierre Motte** et **Jacques Aubry**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'hydrogène exempt de traces d'eau et d'oxygène réagit sur le strontium nitruré pour donner un composé défini, de couleur jaune d'or, de formule Sr_2NH. Sa structure est cubique, de paramètre 10,90 Å, type NaCl, avec répartition ordonnée de l'hydrogène et de l'azote dans les sites anioniques.

Actuellement les seuls composés associant en une combinaison ternaire définie le strontium simultanément à l'azote et à un autre élément non-métallique sont les halogénonitrures, de formule Sr_2NX (X = F, Cl, Br, I), récemment préparés par Galy [2], Ehrlich [3] et Emons [4].

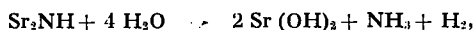
Cette série peut être étendue en remplaçant dans la formule l'halogène par l'hydrogène.

Au cours de l'étude de la nitruration du strontium, nous avons mis en évidence la présence constante d'hydrogène dans les composés décrits comme du nitrure de strontium [1].

Partant des phases non stoechiométriques de formule $Sr_3N_{2-x}H_y$ il est possible de préparer un composé ternaire défini de formule Sr_2NH en faisant agir entre 500 et 700°C de l'hydrogène exempt de traces d'eau et d'oxygène. Cet hydrogène est préparé par décomposition thermique d'hydrure de lithium.

Dans l'intervalle de température exploré et pour des pressions d'hydrogène variables, de l'ordre de quelques centimètres de mercure, nous obtenons toujours au bout de quelques heures une seule phase de couleur jaune d'or très sensible à l'hydrolyse par l'humidité atmosphérique. L'analyse de l'hydrogène et de l'azote total de ce composé a été effectuée en oxydant un échantillon par de l'oxyde de cuivre suivant une technique manométrique dérivée de la méthode classique de dosage de l'azote de J. B. Dumas.

Nous avons vérifié que l'hydrolyse convertit intégralement l'azote en azote ammoniacal suivant la réaction



$$Sr_2NH + 4\ H_2O \rightarrow 2\ Sr(OH)_2 + NH_3 + H_2,$$

Sr_2NH apparaît donc comme un composé totalement ionique, analogue aux nitrohalogénures Sr_2NX et peut donc être défini comme un hydruronitrure de strontium. L'analyse radiocristallographique montre que Sr_2NH cristallise dans le système cubique avec un paramètre $a = 10{,}90$ Å. Le tableau représente les différentes distances réticulaires de Sr_2NH obtenues en montage Seeman-Bohlin (Co, K_α).

TABLEAU

N°	d_{mes} (Å)	h k l	d_{calc} (Å)	I_{obs}
1.........	6,29	1 1 1	6,290	f
2.........	3,145	2 2 2	3,145	FF
3.........	2,727	4 0 0	2,724	F
4.........	2,496	3 3 1	2,500	ff
5.........	2,095	{ 3 3 3 ; 5 1 1 }	2,096	f
6.........	1,921	4 4 0	1,926	m
7.........	1,837	5 3 1	1,841	ff
8.........	1,641	6 2 2	1,642	m
9.........	1,570	4 4 4	1,572	f
10.........	1,524	{ 5 5 1 ; 7 1 1 }	1,525	ff
11.........	1,419	{ 5 5 3 ; 7 3 1 }	1,418	ff
12.........	1,361	8 0 0	1,369	ff

La densité mesurée est $d = 3,90 \pm 0,04$ impliquant 16 motifs Sr_2NH dans la maille ($d_{calc} = 3,90$). La structure est celle de NaCl avec répartition ordonnée de l'hydrogène et de l'azote sur les sites anioniques.

Sr_2NH réagit avec l'oxyde de strontium SrO pour donner une phase cubique de paramètre moitié dont l'étude est en cours. Cette phase se forme si l'hydrogène utilisé dans la préparation contient des traces d'oxygène.

(*) Séance du 29 mai 1972.

(1) J. P. MOTTE, J. F. BRICE et J. AUBRY (à paraître).
(2) J. GALY, M. JACCOU et S. ANDERSSON, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1657.
(3) P. EHRLICH, W. LINZ et J. SEIFER, *Naturwissenschaften*, 4, 1971, p. 219.
(4) H. H. EMONS, D. ANDERS, G. ROEWER et F. VOGT, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 333, 1964, p. 99.

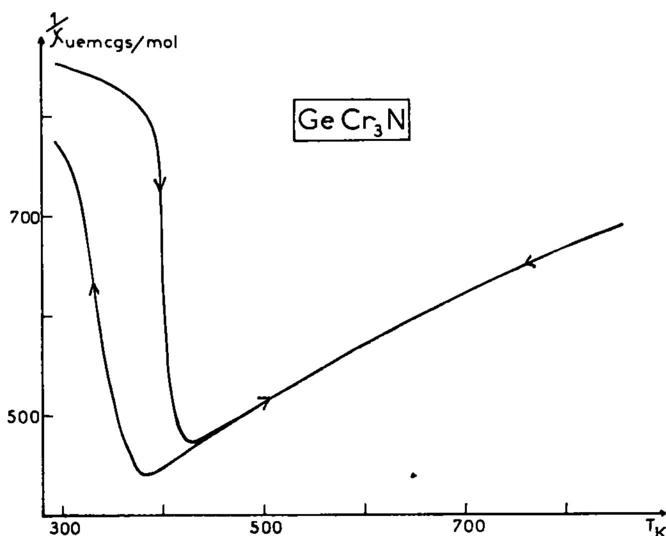
Laboratoire de Chimie du Solide,
associé au C. N. R. S.
n° 158,
Service de Chimie minérale A,
Université de Nancy I
Case officielle n° 72,
54-*Nancy* 01,
Meurthe-et-Moselle.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de cinq nouveaux nitrures* MCr_3N *de type perovskite.* Note (*) de MM. **Mario Nardin**, **Gérard Lorthioir**, **Michel Barberon**, **Roland Madar**, Mme **Éliane Fruchart** et M. **Robert Fruchart**, présentée par M. Georges Chaudron.

Cinq perovskites nouvelles MCr_3N (M = Rh, Pd, Ir, Pt, Sn) ont été préparées. Toutes sont de structure cubique et n'admettent pas d'écart à la stœchiométrie en azote sauf $PtCr_3N$. Des déformations cristallographiques $T_2 \rightleftharpoons T_4 \rightleftharpoons C$ interviennent en fonction de la température.

Les nitrures perovskites MT_3N (T, élément de transition; M, élément métallique) présentent un arrangement ordonné T_3M de type Cu_3Au, l'atome d'azote occupe le centre des groupements octaédriques T_6N.

Le chrome semble moins apte que le manganèse ou le fer à la formation de



Courbe de variation de $1/\chi$ en fonction de la température pour $GeCr_3N$.

telles perovskites cubiques puisque seule était connue la phase $GaCr_3N$ [1]. Cependant, deux composés de structure voisine $AsCr_3N$ et $GeCr_3N$ ont été décrits [2]. Ils correspondent à deux types de déformations quadratiques appelées respectivement T_4 et T_2 [3]. La déformation quadratique T_4 de $AsCr_3N$ est liée à un léger pivotement alterné des octaèdres Cr_6N autour d'un axe d'ordre 4 : l'indice 4 de T_4 indique la multiplicité de la maille par rapport à la maille cubique simple. L'arrangement Cr_3As dans $AsCr_3N$ est du type U_3Si qui peut être considéré comme une déformation de l'arrangement Cu_3Au.

La déformation quadratique T_2 de $GeCr_3N$ est due à un léger pivotement dans le même sens des octaèdres Cr_6N autour de l'axe d'ordre 4. Cette rotation des octaèdres est accompagnée de faibles déplacements des atomes de chrome et de germanium parallèlement à l'axe C.

Nous avons repris l'étude systématique des phases MCr_3N et mis en évidence cinq perovskites nouvelles où M = Sn, Pd, Rh, Pt, Ir. Ces composés ont été préparés par diffusion dans l'état solide de mélanges de nitrure de chrome, de chrome et de l'élément M à une température de l'ordre de 700°C en ampoule de silice vide d'air. Il est cependant parfois difficile d'éliminer totalement les dernières traces de « Cr_2N » (cas de $SnCr_3N$). De façon générale, la stabilité thermique des perovskites au chrome est bien supérieure à celle des phases homologues du manganèse, sans doute en raison de fortes liaisons Cr—N. Le tableau I permet de comparer les données cristallographiques des perovskites au chrome et des composés homologues du manganèse.

TABLEAU I

Paramètres cristallins des perovskites de chrome et de manganèse, exprimés en angströms.

M	Pt	Ir	Pd	Rh	Sn	Ga	Ge	As
							T_4	T_4
MMn_3N...	3,972	3,913	3,979	3,938	4,060	{ 3,886 3,904	$a = 5,423$ $c = 8,130$	$a = 5,783$ $c = 8,378$
							T_2	T_4
MCr_3N....	3,879	3,843	3,889	3,854	3,974	3,876	$a = 5,372$ $c = 4,013$	$a = 5,360$ $c = 8,066$

La phase $GaMn_3N$ présente à 21°C une transition du premier ordre qui diminue le paramètre de 3,904 Å (état antiferromagnétique) à 3,886 Å (état paramagnétique).

Les perovskites au chrome n'acceptent pratiquement pas d'écart à la stœchiométrie en azote sauf $PtCr_3N$ dont la teneur en azote peut s'abaisser jusque $PtCr_3N_{0,7}$.

La phase $GeCr_3N$ paramagnétique présente une transition du premier ordre située au chauffage à 127°C et caractérisée au refroidissement par une très forte hystérèse de l'ordre de 50°C (*fig.*). Une étude cristallographique établit que cette transformation correspond au passage de la structure T_2 à la structure T_4. Le passage $T_2 \rightarrow T_4$ est endothermique. Les solutions solides entre $GaCr_3N$ (cubique) et $GeCr_3N$ (formes T_2 et T_4) permettent de suivre l'évolution structurale. La phase $Ga_{0,6}Ge_{0,4}Cr_3N$ cubique à la température ambiante devient de type T_2 en dessous de — 5°C. La phase plus riche en germanium $Ga_{0,4}Ge_{0,6}Cr_3N$ de structure T_2 à la température ambiante présente une transformation $T_2 \rightleftharpoons T_4$ à 110°C. A plus haute température, 190°C, ce composé devient cubique. Alors que

le passage $T_2 \rightarrow T_4$ se traduit par une brusque augmentation de la susceptibilité et un effet endothermique, la transition $T_4 \rightarrow$ cubique ne se traduit que par un changement de pente sur la courbe de susceptibilité en fonction de la température. La phase $Ga_{0,4}Ge_{0,6}Cr_3N$ est le premier exemple d'une perovskite métallique du chrome montrant une succession des trois formes T_2, T_4 et cubique.

L'étude systématique des carbures et des nitrures de manganèse de type perovskite a montré précédemment que la stabilité de ces phases dépend de facteurs électroniques [(3), (4)]. La structure devient instable lorsque le nombre des électrons engagés par le métal M ou le métalloïde devient trop grand ou trop petit. Ces limites sont annoncées de part et d'autre par l'apparition de diverses déformations cristallographiques [(5), (6), (7)]. Les propriétés magnétiques, moments, structures magnétiques, transitions du premier ordre [(3), (5), (6), (8), (9), (10)] reflétent divers aspects de la structure électronique. Or, une modification du nombre des électrons dans un sens déterminé portant soit sur le métal M, soit sur le métalloïde (substitution de l'azote par le carbone par exemple) provoque une évolution semblable de ces propriétés. Par conséquent, le métal M et le métalloïde agissent de façon analogue sur la structure électronique du métal de transition.

Tous les nitrures perovskites de manganèse et de chrome connus actuellement sont rassemblés dans le tableau II suivant la structure électronique du métal M. Les symboles en gras correspondent aux métaux M pour lesquels la phase perovskite n'est pas connue.

TABLEAU II

	MMn_3N			MCr_3N		
M	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$
$nd^7 (n + 1) s^2$..........	**Co**	Rh	Ir	**Co**	Rh	Ir
$nd^8 (n + 1) s^2$	Ni	Pd	Pt	**Ni**	Pd	Pt
$nd^{10} (n + 1) s^1$.........	Cu	Ag	Au	**Cu**	**Ag**	**Au**
$(n + 1) s^2$.............	Zn	**Cd**	Hg	**Zn**	**Cd**	**Hg**
$(n + 1) s^2p^1$...........	Ga	In	**Tl**	Ga	**In**	**Tl**
$(n + 1) s^2p^2$...........	Ge	Sn	**Pb**	Ge	Sn	**Pb**
$(n + 1) s^2p^3$...........	As	Sb	**Bi**	As	**Sb**	**Bi**

La comparaison des nitrures perovskites de chrome et de manganèse (tableau II) fait apparaître une instabilité dans la zone centrale du tableau des composés du chrome qui restreint singulièrement leur nombre. La stabilité thermique plus grande des perovskites au chrome vis-à-vis des composés homologues du manganèse, autrement dit la tension de dissociation d'azote plus faible des composés du chrome repose sur des liaisons Cr—N plus fortes que les liaisons Mn—N. Il est alors permis de penser que la réduction du nombre des perovskites de chrome s'explique par

l'insuffisance des forces de liaison M—Cr. La stabilité des perovskites métalliques MT_3N dépendrait d'un certain équilibre entre les forces de liaison M—T et les forces de liaison T—N. Dans le cas du chrome, la liaison Cr—N étant très forte, la perovskite MCr_3N ne sera stable que si la liaison M—Cr est, elle-même, suffisamment forte.

(*) Séance du 12 juin 1972.

(1) Mme C. Samson, J. P. Bouchaud et R. Fruchart, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 392.
(2) H. Boller, *Monatsch.*, 99, 1968, p. 2444; 100, 1969, p. 1471.
(3) R. Fruchart, J. P. Bouchaud, Mme E. Fruchart, G. Lorthioir, R. Madar, A. Rouault, *Mat. Res. Bull.*, 2, 1967, p. 1009.
(4) R. Madar, M. Barberon, Mme E. Fruchart, G. Lorthioir et R. Fruchart, *Séminaire de Chimie de l'état solide*, 3, Masson, Paris, 1969.
(5) MM. R. Fruchart, R. Madar, M. Barberon, Mme E. Fruchart et G. Lorthioir, *J. Phys.*, 32, supplément au no 2-3, 1971, p. 982.
(6) M. Barberon, R. Madar, Mme E. Fruchart, G. Lorthioir et R. Fruchart, *Mat. Res. Bull.*, 5, 1970, p. 1.
(7) M. Barberon, Mme E. Fruchart, R. Fruchart, G. Lorthioir, R. Madar et M. Nardin, *Mat. Res. Bull.*, 7, 1970, p. 1.
(8) E. F. Bertaut, D. Fruchart, J. P. Bouchaud et R. Fruchart, *Solid State Comm.*, 6, 1968, p. 251.
(9) D. Fruchart, E. F. Bertaut, R. Madar et R. Fruchart, *J. Phys.*, C, supplément au no 2-3, 32, 1971, p. 876.
(10) D. Fruchart et E. F. Bertaut, *Solid State Comm.*, 9, 1971, p. 1793.

Centre d'Études
de Chimie métallurgique,
du C. N. R. S.,
15, *rue Georges-Urbain,*
94400 *Vitry-sur-Seine,*
Val-de-Marne.

CHIMIE MINÉRALE. — *Réaction entre l'ammoniac et l'anhydride perchlorique. Application à une nouvelle préparation de l'amidure de perchloryle.* Note (*) de M. **Pierre Vast**, présentée par M. Georges Champetier.

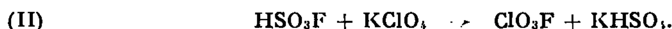
L'anhydride perchlorique réagit sur l'ammoniac dans le tétrachlorure de carbone en donnant un mélange équimolaire de perchlorate d'ammonium et du sel d'ammonium de l'amidure de perchloryle. Il est aisé d'extraire ce dernier du mélange. Cette réaction est une excellente méthode pour préparer l'amidure de perchloryle à partir de produits commerciaux.

La seule méthode connue à ce jour permettant d'obtenir l'amidure de perchloryle, consiste à faire réagir, en phase liquide, de l'ammoniac et du fluorure de perchloryle (1). La réaction suivante se fait lentement.



(I) $$FClO_3 + 3\,NH_3 \rightarrow NH_4HNClO_3 + NH_4F.$$

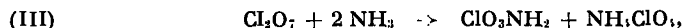
Cette méthode nécessite l'obtention préalable du fluorure de perchloryle, composé gazeux peu aisé à conserver, que l'on obtient par action sur le perchlorate de potassium de l'acide fluorsulfurique (2).



(II) $$HSO_3F + KClO_4 \rightarrow ClO_3F + KHSO_4.$$

Or cet acide, peu courant dans le commerce doit être synthétisé ou tout au moins purifié par distillation. Par ailleurs la réaction (II) doit s'effectuer en milieu très acide (3) nécessitant l'adjonction de composés fluorés également rares dans le commerce.

Nous nous sommes proposés de rechercher une autre méthode de préparation permettant d'obtenir rapidement, et à partir de composés courants quelques grammes d'amidure de perchloryle ou d'un de ses sels. Nous inspirant des diverses synthèses de la nitramide que nous avons réalisées antérieurement (4), considérant que l'anhydride perchlorique réagit dans le tétrachlorure de carbone en tant que perchlorate de perchloryle (5), nous avons fait réagir dans ce solvant l'anhydride perchlorique et l'ammoniac. La réaction attendue était



(III) $$Cl_2O_7 + 2\,NH_3 \rightarrow ClO_3NH_2 + NH_4ClO_4,$$

l'amide devant être plus ou moins salifiée par un excès d'ammoniac.

Nous avons bien vérifié que cette réaction se fait effectivement avec, toutefois, une cinétique lente. Nous pouvons rapprocher ce résultat de ceux obtenus dans la réaction entre l'ammoniac et l'anhydride nitrique (4) ou l'anhydride fluorsulfurique (6). Il semble que la réaction d'ammonolyse des anhydrides d'oxacides se fait d'autant plus difficilement que l'oxacide est un acide fort.

Pour éviter la manipulation de composés aussi instables que l'anhydride perchlorique et que l'amidure de perchloryle [7], nous procédons de la manière suivante. On prépare tout d'abord une solution de Cl_2O_7 dans le tétrachlorure de carbone, en nous inspirant d'une méthode proposée par [8]. Dans un Erlenmeyer à col rodé de 500 cm^3, on prépare une suspension de 100 g d'anhydride phosphorique dans 250 cm^3 de tétrachlorure de carbone. On ajoute alors, avec précaution, goutte à goutte, 8 cm^3 d'une solution commerciale d'acide perchlorique à 65 %. Bien entendu, le tétrachlorure de carbone est fortement agité pendant cette addition, et sa température maintenue vers 0°C. Lorsque tout l'acide a été introduit dans le solvant, l'Erlenmeyer est ajusté à un appareil à distiller sous vide; tous les rodages sont graissés à l'aide de graisses fluorées. Puis à l'aide d'un bain-marie, on élève progressivement la température du mélange de 0 à 80° jusqu'à ce que le liquide ait entièrement distillé. On recueille ainsi une solution de Cl_2O_7 dans CCl_4.

Il suffit alors de faire barboter lentement dans la solution obtenue du gaz ammoniac desséché. Il apparaît immédiatement un précipité dont la densité augmente avec le temps, la réaction étant assez lente. La réaction (III) est ainsi réalisée. Il est nécessaire de séparer l'amidure de perchloryle des autres composés. A cette fin, on lave le tétrachlorure de carbone par plusieurs additions de petites quantités d'eau qui dissout tout le précipité, très soluble. On obtient ainsi une solution très basique contenant les anions ClO_4^- et ClO_3N^{--}. Par addition de potasse alcoolique on précipite les sels de potassium $KClO_4$ et K_2NClO_3 que l'on sépare par filtration. Après lavage à l'alcool, on les redissout dans très peu d'eau. Cette solution est alors acidifiée jusqu'à pH 3,5-4 par addition d'acide perchlorique. Il se forme l'amidure de perchloryle [7] que l'on extrait à l'éther. Il peut être dangereux de garder l'amidure de perchloryle de cette manière, et il est préférable de précipiter l'un de ses sels. Par action de la potasse alcoolique sur la solution éthérée, on précipite alors environ 2 g de K_2NClO_3; l'ensemble de ces manipulations ne nécessite que quelques heures. Nous n'utilisons désormais que ce mode de préparation pour la synthèse de K_2NClO_3 dans notre laboratoire.

L'amidoperchlorate dipotassique est une poudre blanche qui doit être manipulée avec précaution. Il est possible de la conserver plusieurs mois en suspension dans de l'éther anhydre. Il ne faut jamais le manipuler à l'état sec mais toujours sous protection de l'éther. En particulier, il peut être très dangereux de le gratter sur un filtre en verre fritté s'il n'est pas immergé dans un liquide.

Très soluble dans l'eau, il recristallise par évaporation à basse température. La solution aqueuse est stable pendant plusieurs semaines; on remarque néanmoins une très légère décomposition, augmentant avec le temps, suivant



(IV) $$NClO_3^{--} \rightarrow NO_3^- + Cl^-$$

correspondant au même mode de décomposition thermique que le solide K_2NClO_3 [9]. Par contre en milieu acide, il se forme l'amidure de perchloryle qui, peu stable, surtout si elle est concentrée, se décompose très rapidement aux faibles pH. Il se forme alors des ions chlorates. Si l'on est en milieu sulfurique concentré, il se produit un dégagement de dioxyde de chlore provenant de la dégradation de l'acide chlorique formé.

(*) Séance du 5 juin 1972.

(1) A. Engelbrecht et H. Atzwanger, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 2, 1956, p. 348; H. C. Mandell et G. Barth-Wehrenalp, *Ibid.*, 12, 1959, p. 90.
(2) Brayford et Wyatt, *Trans. Faraday. Soc.*, 53, 1956, p. 642.
(3) C. A. Wamser, W. B. Box, D. Gould et B. Sukornick, *Inorg. Chem.*, 7, 1968, p. 1933.
(4) P. Vast, *Rev. Chim. min.*, 7, 1970, p. 757.
(5) D. Rousselet, *Thèse*, Montpellier, 1968.
(6) J. Ruffj, *Inorg. Chem.*, 4, 1965, p. 567.
(7) P. Vast et J. M. Hochart, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1130.
(8) Brauer, *Handbook of preparalive inorganic chemislry*, I.
(9) I. V. Kolesnikov et B. I. A. Rosolovski, *J. Néogar. Chim.*, 14, 1969, p. 2917.

*Laboratoire
de Chimie minérale,
Faculté des Sciences d'Oran,*
B. P. n° 16,
*Oran-La Senia,
Algérie.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude comparative de l'action de l'oxytrichlorure de phosphore sur l'oxychlorure de titane et sur quelques trichlorures monoalcanoates de titane.* Note (*) de MM. Bernard Viard et Jacques Amaudrut, présentée par M. Georges Champetier.

Le solide obtenu par action de $POCl_3$ en excès sur $TiOCl_2$ et sur $TiCl_3RCOO$ [avec R = CH_3—, CH_3CH_2—, $CH_3CH_2CH_2$—, $(CH_3)_2CH$— et $(CH_3)_3C$—] est toujours $TiOCl_2$, 2 $POCl_3$. Ceci a été vérifié par l'analyse chimique et par l'étude des spectres infrarouge et de rayons X. Dans le cas des trichlorures monoalcanoates de titane, la formation du chlorure d'acide RCOCl correspondant au groupement RCOO a été mise en évidence.

Cette étude entre dans le cadre plus général de l'action des coordinats sur quelques trichlorures monoalcanoates de titane [1] et sur l'oxychlorure de titane.

L'action de $POCl_3$ sur $TiCl_4$ conduit à la formation de deux complexes d'addition : $(TiCl_4, POCl_3)_2$ et $TiCl_4$, 2 $POCl_3$ [[2], [3]].

En faisant agir directement $POCl_3$ sur $TiOCl_2$, on obtient le composé $TiOCl_2$, 2 $POCl_3$ [4]. Cette étude a été reprise dans notre laboratoire.

Dans le cas des trichlorures monoalcanoates de titane, on n'assiste pas à une simple réaction d'addition.

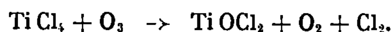
1. Action de l'oxytrichlorure de phosphore sur quelques trichlorures monoalcanoates de titane. — De formule générale $TiCl_3RCOO$, les trichlorures monoalcanoates de titane étudiés sont ceux pour lesquels R = CH_3—, CH_3CH_2—, $CH_3CH_2CH_2$—, $(CH_3)_2CH$— et $(CH_3)_3C$—. Leur préparation a été décrite dans une publication précédente [1].

L'oxytrichlorure de phosphore de qualité pure « U. C. B. » a été distillé deux fois (É 107° C) avant d'être conservé en ampoules scellées.

Les trichlorures monoalcanoates de titane se dissolvent, à température ordinaire, dans un excès de $POCl_3$ pour donner des solutions colorées en jaune. Après un jour, dans les solutions de départ, il se forme des solides jaunes hygroscopiques et bien cristallisés. Ces solides sont filtrés, lavés au tétrachlorure de carbone et séchés sous vide pendant quelques heures.

De chaque milieu réactionnel, il est possible d'extraire, par condensation à basse température, le chlorure d'acide correspondant au produit de départ : CH_3COCl dans le cas de $TiCl_3CH_3COO$, C_2H_5COCl avec $TiCl_3C_2H_5COO$, $CH_3CH_2CH_2COCl$ avec $TiCl_3CH_3CH_2CH_2COO$, $(CH_3)_2CHCOCl$ avec $TiCl_3(CH_3)_2CHCOO$ et $(CH_3)_3CCOCl$ avec $TiCl_3(CH_3)_3CCOO$. Ces chlorures d'acides ont été identifiés en comparant leur spectre infrarouge à ceux obtenus avec des chlorures d'acides « R. P. » du commerce.

2. Action de l'oxytrichlorure de phosphore sur l'oxychlorure de titane $TiOCl_2$. — L'oxychlorure de titane est préparé d'après la méthode préconisée par Dehnicke ([5]) par action de l'ozone sur le tétrachlorure de titane suivant le schéma :



$$TiCl_4 + O_3 \rightarrow TiOCl_2 + O_2 + Cl_2.$$

Nous obtenons ainsi un produit jaune pâle, très hygroscopique et mal cristallisé, $POCl_3$, identique à celui décrit au paragraphe 1, ajouté en large excès sur $TiOCl_2$, donne un liquide et un solide jaunes. L'excès d'oxytrichlorure de phosphore est éliminé par évaporation sous pression réduite. Il reste alors un solide jaune, hygroscopique et bien cristallisé.

Tableau I

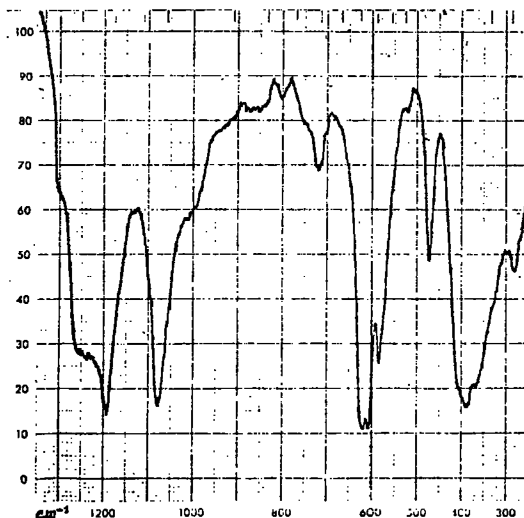
Réaction	Ti (%)	Cl (%)	P (%)
$TiOCl_2 + POCl_3$	10,71	64,18	14,00
$TiCl_3CH_3COO + POCl_3$	10,90	62,20	13,20
$TiCl_3C_2H_5COO + POCl_3$	10,88	63,30	13,75
$TiCl_3CH_3CH_2CH_2COO + POCl_3$	10,65	64,00	13,47
$TiCl_3(CH_3)_2CHCOO + POCl_3$	10,55	62,00	14,38
$TiCl_3(CH_3)_3CCOO + POCl_3$	10,65	62,20	13,64
Calculé pour $TiOCl_2$, 2 $POCl_3$	10,85	64,30	14,03

	$TiOCl_2$ (%)	
	Calculé	trouvé
Ti	35,53	34,15
Cl	52,60	52,33

3. Analyse des substances solides obtenues en 1 et 2. — L'analyse de l'oxychlorure de titane ainsi que des produits obtenus par action de $POCl_3$ sur $TiOCl_2$ et $TiCl_3RCOO$ est effectuée après hydrolyse totale. Les chlorures sont dosés par potentiométrie à l'aide d'une solution de nitrate d'argent N/25 et le titane par dosage colorimétrique à 400 mμ du complexe coloré obtenu par action du peroxyde d'hydrogène sur le cation titane (IV). La teneur en phosphore est déterminée par gravimétrie en précipitant le phosphate ammoniacomagnésien et en le transformant en pyrophosphate de magnésium à 450°C. Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau I.

Par action de $POCl_3$ sur $TiOCl_2$, nous retrouvons bien le composé $TiOCl_2$, 2 $POCl_3$, signalé par Dehnicke ([4]). L'analyse chimique indique, d'autre part, que $POCl_3$ réagit sur $TiCl_3RCOO$ pour donner $TiOCl_2$, 2 $POCl_3$ quel que soit le radical R.

4. Étude aux rayons X de $TiOCl_2, 2 POCl_3$. — Pour cette étude, nous utilisons soit une chambre Debye-Scherrer de 360 mm où l'échantillon est placé dans un tube de Lindemann, soit un diffractomètre. Dans ce cas, l'échantillon déposé sur un support de téflon, est placé dans la



Spectre infrarouge de $TiOCl_2, 2 POCl_3$ en suspension dans le nujol, entre fenêtres de KBr.

chambre utilisée précédemment par Rondot et coll. ([6]). Ce dispositif permet de déterminer les rapports d'intensité I/I_1. Dans tous les cas, nous nous servons de la raie K_α du cuivre.

Tous les solides obtenus dans toutes les expériences précédentes ont été étudiés. Nos résultats, identiques quels que soient l'origine du produit et l'appareillage utilisé, sont résumés dans le tableau II.

Tableau II

Diagramme de poudre de $TiOCl_2, 2 POCl_3$. *Moyenne des mesures effectuées*

d_{hkl} (Å)	I/I_1	d_{hkk} (Å)	I/I_1
9,79	15	3,914	40
7,60	50	3,776	80
6,78	45	3,500	25
5,96	10	3,217	100
5,52	15	3,070	40
4,524	65	2,958	15
4,247	15	2,856	10
4,080	30		

L'étude aux rayons X confirme que les réactions étudiées conduisent toutes au même produit : $TiOCl_2$, 2 $POCl_3$.

Le spectre X que nous avons obtenu est différent de celui de Dehnicke [4], fiche A. S. T. M. 14-536, pourtant nos appareils ont été testés à l'aide de KCl.

5. ÉTUDE INFRAROUGE DE $TiOCl_2$, 2 $POCl_3$. — Les spectres infrarouges de tous les produits de synthèse $TiOCl_2$, 2 $POCl_3$ cités précédemment ont été réalisés. Ils sont tous identiques entre eux, ce qui est en bon accord avec les conclusions des paragraphes 3 et 4 et semblables à celui publié par Dehnicke [4]. La comparaison de nos spectres (*fig.*) avec ceux de $TiCl_4$, 2 $POCl_3$ et de $(TiCl_4, POCl_3)_2$ [[2], [3]], nous a conduits à des conclusions identiques à celles faites par Dehnicke [4] : le massif situé entre 1195 et 1260 cm^{-1}, correspond à la vibration P = 0. La bande à 1080 cm^{-1} est probablement due à la vibration Ti = 0.

(*) Séance du 5 juin 1972.

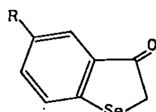
(1) J. AMAUDRUT et C. DEVIN, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 2156.
(2) J. C. SHELDON et S. Y. TYREE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 2290.
(3) M. BECKE-GOEHRING et A. SLAWISH, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 346, 1966, p. 295.
(4) K. DEHNICKE, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 309, nos 5-6, 1961, p. 266.
(5) K. DEHNICKE, *Angew. Chem.*, 75, 1963, p. 419.
(6) D. RONDOT, J. MIGNOT et R. POTIER, *Comptes rendus*, 271, série B, 1970, p. 904.

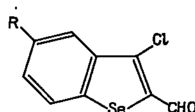
Laboratoire de Chimie générale
1er cycle,
Faculté des Sciences et des Techniques,
25000 *La Bouloie-Besançon,*
Doubs.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse du* [1]*-benzosélénophéno-*[3.2-*b*] *thiophène et étude de sa substitution électrophile.* Note (*) de MM. **Gilbert Kirsch** et **Paul Gagniant**, présentée par M. Georges Champetier.

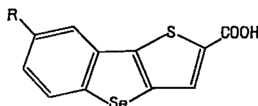
A partir des chloro-3 formyl-2 benzo-[*b*] sélénophènes, substitués ou non, on accède très facilement au nouvel hétérocycle bihétéroatomique : le [1]-benzosélénophène-[3.2-*b*] thiophène, substitué ou non sur son homocycle, dont on étudie le comportement vis-à-vis de la réaction de Friedel-Crafts.

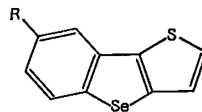
Nous avons récemment montré ([1]) que la réaction de Vilsmeier-Hack appliquée au dihydro-2.3 oxo-3 benzo-[*b*] sélénophène (I), selon la technique de Ricci et coll. ([2]), conduisait avec un bon rendement au chloro-3 formyl-2 benzo-[*b*] sélénophène (III). Cette réaction est générale et peut être utilisée pour préparer, à partir d'un dihydro-2.3 oxo-3 benzo-[*b*] sélénophène Bz-substitué, le chloro-3 formyl-2 benzo-[*b*] sélénophène correspondant. Ainsi le dihydro-2.3 méthyl-5 oxo-3 benzo-[*b*] sélénophène ([1]) (II) donne avec 90 % de rendement le chloro-3 formyl-2 méthyl-5 benzo-[*b*] sélénophène (IV). La méthode générale de synthèse [([2]), ([3])] d'hétérocycles bihétéroatomiques par condensation d'aldéhydes α-chlorés hétérocycliques avec l'acide thioglycolique (en présence de bicarbonate de sodium hydroalcoolique, puis par action d'une solution de potasse aqueuse), conduit d'emblée, avec 80 % de rendement à partir du chloroaldéhyde (III), au carboxy-2 [1]-benzosélénophéno-[3.2-*b*] thiophène (V) et à partir de (IV) au carboxy-3 méthyl-5 [1]-benzosélénophéno-[3.2-*b*] thiophène (VI).





(I) R = H (II) R = CH_3 (III) R = H (IV) R = CH_3



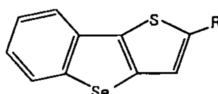


(V) R = H (VI) R = CH_3 (VII) R = H (VIII) R = CH_3

Les acides carboxyliques (V) et (VI) sont facilement décarboxylés avec 70-80 % de rendement par chauffage à l'ébullition dans la quinoléine,

en présence de poudre de cuivre. Nous obtenons respectivement le [1]-benzosélénophéno-[3.2-*b*] thiophène (VII) et son dérivé méthylé en -7 (VIII).

La substitution électrophile de l'hétérocylce fondamental (VII) au moyen de la réaction de Friedel-Crafts (chlorure d'acétyle, $AlCl_3$ en CH_2Cl_2) conduit facilement à l'acétyl-2 [1]-benzosélénophène-[3.2-*b*] thiophène (IX). La réduction de ce composé au moyen de la technique de Minlon donne le dérivé éthylé en -2 correspondant (X) avec 90 % de rendement. La succinoylation de (VII) soit au moyen de l'anhydride succinique (en CH_2Cl_2), soit avec le chlorure-ester méthylique succinique n'est pas univoque et donne un mélange dont nous n'avons pu encore séparer les constituants purs; notons que dans la série du thiéno-[3.2-*b*] benzo-[*b*] thiophène, la succinoylation étudiée tout récemment par Ricci et coll. [3] donne l'acide cétonique 2-substitué.



(IX) R = $COCH_3$ (X) R = C_2H_5

La structure des composés (IX) et (X) est déterminée par spectrographie ultraviolette, infrarouge et de RMN [4].

Description des composés nouveaux obtenus : (I), (II) et (III) ont déjà été décrits [1].

(IV) $C_{10}H_7ClOSe$, paillettes brun - jaune (alcool), F 107°; oxime $C_{10}H_8ClOSeN$, paillettes incolores (alcool), F_{inst} 224°.

(V) $C_{11}H_6O_2SSe$, paillettes beiges (benzène), F_{inst} 246°; amide correspondant $C_{11}H_7OSSeN$, paillettes incolores (benzène), F 190°.

(VI) $C_{12}H_8O_2SSe$, paillettes beiges (benzène), F_{inst} 260°; amide correspondant $C_{12}H_9OSSeN$, paillettes beiges (benzène), F 216°.

(VII) $C_{10}H_6SSe$, $É_{13}$ 185°, longues aiguilles incolores (alcool), F 74°; picrate de ce composé $C_{16}H_9O_7SSeN_3$, paillettes jaune d'or (alcool absolu), F 132°; complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone $C_{23}H_{11}O_7SSeN_3$ paillettes rouge orangé (alcool absolu), F 192°.

(VIII) $C_{11}H_8SSe$, $É_{1,65}$ 166°, huile jaune cristallisant rapidement, aiguilles incolores (alcool), F 51°; picrate $C_{17}H_{11}O_7SSeN_3$, aiguilles rouge orangé (alcool absolu), F 129°; complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone $C_{24}H_{13}O_7SSeN_7$, paillettes orangées stables (alcool absolu), F 190° [point de fusion en mélange avec la TNF de (VII) : 156°].

(IX) $C_{12}H_8OSSe$, $É_1$ 235°, paillettes incolores (alcool), F 177°; oxime de cette cétone $C_{12}H_9OSSeN$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 224°; dinitro-2.4 phénylhydrazone $C_{18}H_{12}O_4SSeN_4$ paillettes rouges (alcool-benzène), F_{inst} 270°.

(X) $C_{12}H_{10}SSe$, $É_{1,7}$ 175°, huile jaune pâle, d_4^{20} 1,443, n_D^{20} 1,6968; picrate de ce composé $C_{18}H_{13}O_7SSeN_3$, paillettes orange foncé stables (alcool absolu), F 105°; complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone $C_{25}H_{15}SSeN_3$, paillettes rouges sang stables (alcool absolu), F 161°.

(*) Séance du 5 juin 1972.

(1) P. Cagniant et G. Kirsch, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1394.
(2) A. Ricci, D. Balucani, C. Rossi et A. Croisy, *Bull. Scient. Fac. Chim. Ind. Bologna*, 27, 1969, p. 279.
(3) A. Ricci, D. Balucani et M. Bettelli, *Gazetta Chim. Ital.*, 101, (10), 1971, p. 774.
(4) G. Kirsch, *Thèse de 3e cycle*, Metz, 1972 (à paraître).

Université de Metz,
Faculté des Sciences,
Laboratoire de Chimie organique,
Île du Saulcy,
57000 *Metz, Moselle.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Influence de la nature du groupement amine sur la stéréosélectivité des réductions d'amino-2 cyclohexanones.* Note (*) de M. CHRISTIAN BÉNARD, Mlle MARIE-THÉRÈSE MAURETTE et M. ARMAND LATTES, présentée par M. Georges Champetier.

La réduction d'amino-2 cyclohexanones par différents réducteurs chimiques procède presque toujours par une entrée *cis* préférentielle. La stéréochimie est différente en milieu acide ou par voie catalytique. L'hypothèse d'une complexation des aminocétones avec un réactif électrophile est envisagée.

Dans une Note précédente (1) nous avons rapporté les résultats relatifs à la stéréochimie de la réduction des deux aminocyclohexanones **1** et **2** du tableau I par différents agents. Les modèles stériques et polaires connus [(2), (3), (4)] ne nous ayant pas permis d'interpréter nos résultats, nous avions envisagé une complexation des aminocétones avec un réactif électrophile (Al par exemple).

Tenant compte de cette dernière hypothèse, nous avons étendu notre étude à d'autres aminocétones (**3**, **4**, **5** du tableau I) et cherché à effectuer les différentes réductions dans des conditions expérimentales défavorables à une complexation, en utilisant pour cela le triméthylamineborane en solution aqueuse fortement acide (pH 1). Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau I où nous avons également rapporté, à titre de comparaison, la stéréochimie des réductions de la cyclohexyl-2 cyclohexanone **6**.

Nous avons réussi récemment à améliorer de manière notable la qualité de la séparation chromatographique (en phase vapeur) des diastéréoisomères obtenus, et, par conséquent, la précision de leur dosage. Nous évaluons celle-ci à 2 % pour les aminoalcools correspondant aux aminocétones **1**, **2**, **3** et **4** et à 5 % pour les morpholino-2 cyclohexanols diastéréoisomères qui s'avèrent plus difficiles à séparer.

Compte tenu de cette précision, nous avons toujours observé une bonne reproductibilité des stéréosélectivités issues des réductions par voie chimique.

Par contre, l'hydrogénation catalytique est effectuée dans des conditions qui rendent possible une équilibration : c'est ainsi que les aminoalcools correspondant aux aminocétones **1** à **5** s'équilibrent en 24 h dans les conditions préconisées par Eliel (6), c'est-à-dire en présence de nickel de Raney et dans l'éthanol à reflux (tableau II).

Cependant, nos résultats relatifs à l'hydrogénation catalytique sont reproductibles, et par conséquent comparables, si on se place dans des conditions identiques (7). Par ailleurs, puisque c'est l'aminoalcool *trans*

qui est thermodynamiquement le plus stable et que la réaction conduit surtout à l'isomère *cis*, nous pouvons affirmer que cette stéréosélectivité serait encore plus forte si la réduction catalytique pouvait être effectuée dans les conditions d'un strict contrôle cinétique.

TABLEAU I

Proportions de diastéréoisomère trans *obtenu après réduction des aminocétones*

pK_a	N°	Aminocétones	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
7,7	1	O, —NMe_2	53	69	63	35	27
7,45	2	O, —NPr_2	64	85	75	45	25–30
7,9	3	O, —N, Me	63	78–80	77–80	42	23
7,75	4	O, —N	65	78	58–60	20	8–10
5,8	5	O, —N O	35–37	65–70	45	8–10	8–10
–	6	O	80	70 (9)	52	7	5

(1) $(CH_3OCH_2CH_2O)_2\,AlH_2Na$ (benzène à reflux); (2) $LiAlH_4$ (éther); (3) $NaBH_4$ (éthanol); (4) $(CH_3)_3NBH_3$ (eau, pH 1); (5) H_2 (Ni Raney éthanol).

Nous avons par ailleurs tenté d'établir une corrélation entre les différences de comportement stéréochimique de ces aminocétones et leur basicité. Pour cela nous avons mesuré leurs pK_a selon la méthode de Simon (8), par potentiométrie et calcul à demi-neutralisation. Les valeurs obtenues (tableau I), qui ne sont que les pK_a apparents en raison de l'énolisation

facile des produits, sont trop voisines, à l'exception de celle du composé **5**, pour pouvoir être reliées aux diverses stéréosélectivités observées.

Discussion. — L'examen du tableau I permet un certain nombre de remarques :

— toutes les réductions procèdent par un contrôle cinétique prépondérant puisque, en dehors de quelques exceptions qui peuvent être considérées comme fortuites, le bilan réactionnel est différent de celui de l'équilibration;

— les nouveaux résultats présentés sont en accord avec nos premières hypothèses :

a. les réductions chimiques des aminocétones basiques ont toutes lieu par une entrée *cis* préférentielle de l'hydrogène compatible avec la formation préalable d'un complexe mettant en jeu le doublet de l'azote;

b. le comportement particulier de l'aminocétone **5** peut être relié à sa faible basicité relative;

c. le milieu acide nécessaire aux réductions par l'amine borane défavorise la complexation; la stéréochimie est alors inversée et devient comparable à celle obtenue par hydrogénation catalytique.

Tableau II

Aminoalcools	1	2	3	4	5
% d'isomère *trans* dans les conditions de l'équilibre thermodynamique......	85	90	75	78	85

Ce dernier résultat pourrait être considéré comme décisif si nous n'avions par ailleurs constaté, lors des mêmes réductions de la cyclohexyl-2 cyclohexanone, des stéréosélectivités voisines de celles obtenues avec la cétone **4** qui présente un encombrement comparable. Le rôle même de l'azote, dans les mécanismes impliqués, semblerait alors mis en cause.

Toutefois, l'étude de ces réductions dans des solvants variés nous semble devoir apporter une contribution intéressante à la connaissance de ce dernier facteur; en effet, toutes les expériences rapportées plus haut n'ont été effectuées, pour chaque réducteur, que dans son solvant habituel. Un résultat préliminaire nous a déjà permis de constater une très forte augmentation de la réactivité de $LiAlH_4$ vis-à-vis des aminocétones lorsqu'on remplace l'éther par la pyridine, alors que le phénomène inverse est observé dans le cas des alkyl-2 cyclohexanones [(9), (10)]. Nous avons donc entrepris un examen systématique des effets de solvant sur ces réductions.

Par ailleurs, nous envisageons la contribution de la dissociation plus ou moins grande de l'entité réductrice ou celle d'un complexe intermédiaire organométallique, ce que nous tentons de mettre en évidence par d'éventuels effets de sel.

(*) Séance du 12 juin 1972.

(1) C. Bénard, M. T. Maurette et A. Lattes, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 426.

(2) D. J. Cram et D. R. Wilson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 1245.

(3) G. J. Karabatsos, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 1367.

(4) M. Cherest, H. Felkin et N. Prudent, *Tel. Letters*, 1968, p. 2199.

(5) A. V. Kamernitsky et A. A. Akrem, *Tetrahedron*, 12, 1962, p. 705.

(6) E. L. Eliel et S. H. Schroeter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 5031.

(7) Notons que la proportion de 50 % de N, N-dipropylamino-2 cyclohexanol *trans* que nous avions obtenue précédemment doit être ramenée à 25-30 % dans les conditions standard que nous avons adoptées depuis.

(8) W. Simon, G. H. Lissy, A. Morikofer et E. Heilrronner, *Scheinbare dissociations constanten*, Juris, Verlag, Zurich, 1959.

(9) Y. Senda, S. Mitsui, R. Ono et S. Hosokawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 44, 1971, p. 2737.

(10) P. T. Landsbury et J. O. Peterson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 3537.

E. R. A. au C. N. R. S. n° 264,
Laboratoire
des Composés azotés polyfonctionnels,
U. E. R. de Chimie organique,
Université Paul Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31400 *Toulouse,*
Haute-Garonne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydrocarbures formés par le craquage thermocatalytique de l'acide stéarique en présence de montmorillonite.* Note (*) de Mme **Odette Sieskind** et M. **Guy Ourisson**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La pyrolyse modérée de l'acide stéarique en présence de montmorillonite conduit à la formation d'alcanes essentiellement ramifiés et cycliques, dont on discute l'origine.

On a postulé l'intervention d'acides gras fossiles dans la formation des hydrocarbures des pétroles [(1), (2)]. Cette hypothèse a conduit plusieurs auteurs à étudier la pyrolyse modérée d'acides gras en présence d'argiles comme catalyseur :

La conversion d'acide stéarique à 450°C, en hydrocarbures non identifiés, avait déjà été observée par Severin en 1912 (3). Bogomolov et Panina (4) ont repris cette étude, en opérant à 150-200°C en présence d'argile; la composition des hydrocarbures formés n'a été étudiée que par classes de produits : paraffiniques, naphténiques et aromatiques; la présence d'iso-alcanes était suggérée. Eisma et Jurg (5) opérant avec l'acide béhénique et la kaolinite à 200-300°C ont étudié en détail les hydrocarbures légers, et uniquement les *n*-alcanes parmi les produits lourds, où prédomine le *n*-hencosane provenant de la décarboxylation de l'acide. Shimoyama et Johns (6) ont obtenu des résultats semblables en présence de montmorillonite. Nous avons montré qu'un acide gras comme l'acide stéarique formait à 180°C un carboxylate de surface avec la montmorillonite [(7), (8)]. Dans l'hypothèse où une telle association pourrait constituer le substrat de la dégradation thermocatalytique d'un acide gras, nous avons comparé les hydrocarbures formés par le craquage à 250°C de :

— l'acide stéarique, *lié* au réseau de l'argile (stéarate de montmorillonite);

— l'acide stéarique initialement *libre*, mis au contact de l'argile en quantité supérieure à la capacité d'échange anionique;

— l'acide stéarique *seul* sans argile;

— le *n*-heptadécane en présence de montmorillonite; le *n*-heptadécane est l'alcane formé par simple décarboxylation de l'acide stéarique.

Matières premières. — *Montmorillonite* brute de Camp-Berteaux (Mte.). Teneur en matière organique < 0,5 %, après traitement au perhydrol à chaud et extractions aux ultrasons par le benzène. Le chauffage à 250°C ne libère pas d'hydrocarbures. — *Acide stéarique* purifié avant emploi. Pureté contrôlée par chromatographie gazeuse de son ester méthylique. — *n-Heptadécane.* Pureté contrôlée par chromatographie gazeuse. — *Solvants* : redistillés avant emploi.

Mode opératoire. — Le produit, seul ou mélangé à l'argile, est introduit dans une ampoule en verre « pyrex », scellée sous vide et chauffée pendant 550 h à 250°C. Les ampoules sont ouvertes à température ordinaire; leur contenu est extrait à plusieurs reprises aux ultrasons par le benzène. Les alcanes présents sont séparés des autres produits par les techniques chromatographiques d'usage au laboratoire ([9]). L'emploi de tamis moléculaires de 5 Å permet ensuite d'isoler les *n*-alcanes des alcanes ramifiés et cycliques. Ces composés sont analysés sur des colonnes capillaires mises au point par P. Arpino ([10]).

Résultats expérimentaux. — Dans tous les cas, la dégradation thermique à 250°C donne naissance à des mélanges complexes de produits parmi lesquels nous étudions ici les alcanes.

Tableau

(Mte. = montmorillonite)

Produits craqués (250°C-550 h)	Alcanes normaux (%)	Alcanes ramifiés + cycliques (%)
5 g stéarate de Mte. (240 mg acide stéarique par 5 g Mte.)	–	1,2
5 g Mte. + 500 mg acide stéarique	ε	5
500 mg acide stéarique	0,2	ε
2,5 g Mte. + 110 mg *n*-heptadécane	62	4,9

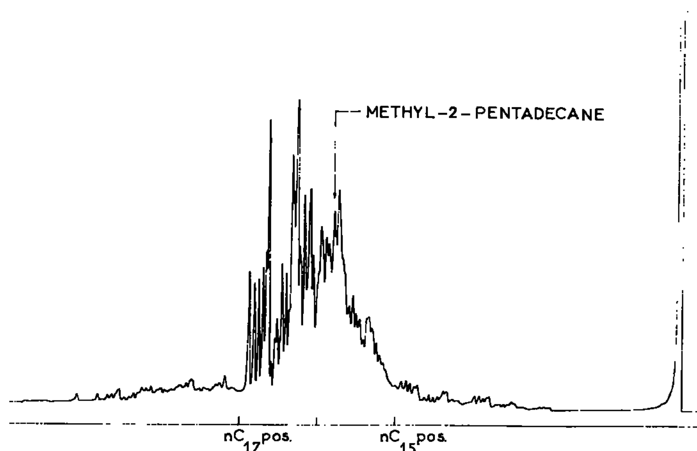
On voit (Tableau) que l'acide stéarique, lié ou non au réseau de l'argile, se dégrade pour donner essentiellement des alcanes ramifiés et cycliques, comme l'ont déjà signalé Bogomolov et Panina. On note également la formation d'alcanes ramifiés par le craquage du *n*-heptadécane en présence d'argile.

L'analyse chromatographique montre que :

Dans tous les essais en présence d'argile, le *n-heptadécane* est le seul alcane linéaire trouvé. C'est le principal *n*-alcane restant après son propre chauffage en présence d'argile. Il existe à l'état de trace dans les extraits après craquage de l'acide stéarique initialement non lié à l'argile; il est absent ou non décelable dans les produits de décomposition du stéarate de montmorillonite. C'est également l'alcane le plus important produit par l'acide stéarique en absence d'argile; il est alors accompagné de petites quantités d'alcanes homologues de C_{13} à C_{28}.

Les *alcanes ramifiés et cycliques*, tous saturés, sont les mêmes, à quelques détails près, qu'il soient produits par le stéarate de montmorillonite, ou l'acide stéarique libre et le *n*-heptadécane mélangés à la montmorillonite. La figure représente ces alcanes produits par l'acide libre au contact de l'argile. Les pics principaux correspondent à des isomères du *n*-hexadécane (P. M. 226). La complexité du mélange, qui rappelle celle de certaines huiles [([9]), ([11])], ne permet pas d'isoler un produit en vue de l'identifier. On montre par coinjection sur deux colonnes capillaires

(Apiezon, OV-101) que l'un d'eux (pic fléché) possède le même temps de rétention que le méthyl-2-pentadécane. Les spectres de masse et de résonance magnétique nucléaire du mélange de ces alcanes confirment leur caractère ramifié : la masse principale est de 226; le rapport des protons méthyliques aux protons méthyléniques est de 0,6 ce qui suggère une moyenne de deux ramifications sur la chaîne carbonée.



Chromatogramme des alcanes ramifiés et cycliques formés par pyrolyse à 250°C de l'acide stéarique en présence de montmorillonite.

Conditions chromatographiques : colonne capillaire OV-101, diamètre intérieur : 0,25 mm; longueur : 22 m; débit gaz vecteur (He) : environ 1,5 ml/mn; température programmée (3,12°/mn) : de 100-250°C.

DISCUSSION. — A 250°C la conversion de l'acide stéarique en hydrocarbures implique donc un craquage thermique en absence d'argile. Mais mélangé ou lié à la montmorillonite, l'acide subit un craquage catalytique [([12]), ([13])]. A l'encontre des observations de Eisma et Jurg, l'argile agit comme catalyseur acide dans les conditions de nos essais.

La quasi-identité des alcanes ramifiés et cycliques produits par le *n*-heptadécane et l'acide stéarique libre ou lié à l'argile suggère deux remarques : la formation du *n*-heptadécane par décarboxylation de l'acide serait à l'origine du phénomène observé; cette décarboxylation pourrait se faire à partir du stéarate de montmorillonite dont la formation est énergétiquement favorable ([8]).

Par la formation d'alcanes ramifiés et cycliques, le craquage catalytique à 250°C du *n*-heptadécane rappelle celui du *n*-octacosane réalisé par Henderson et coll. ([14]) à 375°C. La distribution des hydrocarbures diffère

cependant dans les deux cas : nous ne trouvons pas de groupes d'isomères de même allure chromatographique, localisés par paquets de C_n à C_{n+1}, mais un groupe de produits ramifiés de C_{15} à C_{16} que l'on peut considérer comme caractéristique de l'alcane en C_{17} qui leur a donné naissance [15]. Il est possible que la température, la nature et le prétraitement de l'argile jouent un rôle suffisamment spécifique pour expliquer les divergences observées.

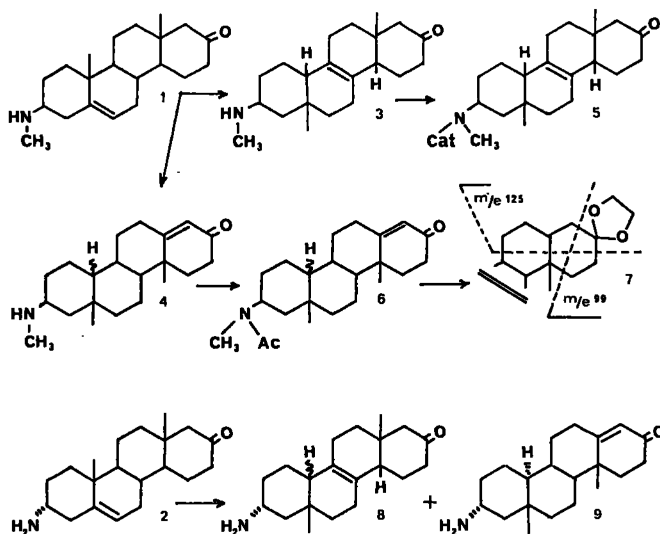
(*) Séance du 5 juin 1972.

(1) J. E. Cooper et E. E. Bray, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 27, 1963, p. 111.
(2) D. L. Lawlor et W. E. Robinson, *Div. Petrol. Chem. Amer. Chem. Soc. Abstracts*, 10, 1965, p. 5.
(3) E. Severin et C. Engler, *Z. Angew. Chem.*, 25, 1912, p. 153.
(4) A. V. Bogomolov et K. I. Panina, *Trudy VNIGRI, Geokhim. Sbornik*, 6, 1960, p. 163.
(5) E. Eisma et J. W. Jurg, *VIIth World Petroleum Congress*, Mexico, 2, 1967, p. 61.
(6) A. Shimoyama et W. D. Johns, *Nature*, Phys. Sc., 232, 1971, p. 140.
(7) O. Sieskind et G. Ourisson, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1885.
(8) O. Sieskind et B. Siffert, *Comptes rendus*, 274, série D, 1972, p. 973.
(9) P. Albrecht, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Strasbourg, 1969.
(10) P. Arpino, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Strasbourg (en préparation).
(11) B. M. Didick et E. D. Mc Carthy, *Nature*, Phys. Sc., 232, 1971, p. 103.
(12) L. Ch. Thomas, *Ind. Eng. Chem.*, 41, 1949, p. 2564.
(13) B. S. Greensfelder, H. H. Voge et G. M. Good, *Ind. Eng. Chem.*, 41, 1949, p. 2973.
(14) W. Henderson, G. Eglington, P. Simmonds et J. E. Lovelock, *Nature*, 219, 1968, p. 1012.
(15) O. Sieskind, 1972, Résultats non publiés.

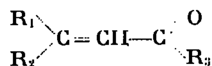
Laboratoire associé au C. N. R. S.,
Institut de Chimie,
Université Louis-Pasteur,
1, rue Blaise-Pascal,
67000 Strasbourg,
Bas-Rhin.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Alcaloïdes stéroïdiques* (CXLIV) ([1]). *Isomérisation spinale des aminostéroïdes* (XIII) ([1]). *A propos de l'effet directeur des isomérisations spinales en série stéroïde : isomérisation des amino-3 D-homostéroïdes.* Note (*) de MM. François Frappier, Jean Boivin et François-Xavier Jarreau, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Bien que les isomérisations spinales aient fait l'objet de très nombreux travaux, il apparaît que leur mécanisme n'est pas encore parfaitement précisé. C'est pourquoi la méthylamino-3 β D-homoandrostène-5 one-17, **1** et l'amino-3 α D-homoandrostène-5 one-17, **2** ont été préparées et leur isomérisation acidocatalysée étudiée.



1 soumis à l'action de H_2SO_4 concentré pendant 2 h à 0° conduit au mélange des isomères **3** et **4**, duquel après N-carboéthoxylation de la fonction aminée en 3 il est possible de séparer par chromatographie le dérivé **5** (50 %). La structure de **5** est déduite de ses caractéristiques spectrales et confirmée par identification à un échantillon authentique préparé précédemment ([2]). Les données spectrographiques des fractions suivantes indiquent la présence (évaluée à 10 %), d'un second isomère comportant un groupe cétone conjugué du type



Lorsque la réaction est effectuée dans H_2SO_4 à température ambiante, la proportion de ce produit augmente et il est possible de le séparer du

mélange sons forme d'un dérivé acétylé auquel la structure **6** est attribuée [ultraviolet : $\lambda_{max} = 242$ nm, $\varepsilon = 13\,500$; infrarouge : ν_{CO} 1675 cm^{-1}, $\nu_{C=C}$ 1635 cm^{-1}; RMN (³) : $CH_3$18, *s* à 1,18; $CH_3$19, *s* à 1,03; H en 17 *a*, *s* à 5,70; DC : $\lambda_{max} = 333$, 344 et 360 nm, $\Delta\varepsilon = -0,78$, $-0,67$ et $-0,35$].

La préparation du dérivé saturé éthylènedioxy **7** et l'analyse du spectrogramme de masse de celui-ci lèvent toute ambiguïté sur la position du carbonyle (*m/e* 99, 125).

2 soumis à l'action de H_2SO_4 concentré pendant 2 h à 0° conduit à un mélange d'amines isomères constitué essentiellement de **8** et **9**. La présence de **9** est déduite des caractéristiques spectrales du mélange (infrarouge : $CHCl_3$, $\nu_{C=O}$ 1665 cm^{-1}, $\nu_{C=C}$ 1615 cm^{-1}. RMN : H en 17 *a*, *s* à 5,67). La proportion de **9** est voisine de 50 %.

Ces résultats montrent que la protonation par H_2SO_4 concentré de la double liaison 5,6 des amino-3 Δ_5 D-homostéroïdes isomères en 3 déclenche une isomérisation spinale qui affecte l'ensemble de l'édifice moléculaire dans le cas de **4** et **9** ou qui se développe au moins jusqu'au carbone 14 dans le cas de **3** puisque la stéréochimie finale de ce carbone est β. Aucun produit insaturé en 9 (10) n'a pu être mis en évidence.

Il semble donc que l'hypothèse proposée précédemment par d'autres auteurs [4] et qui tentait d'expliquer le degré d'extension d'une isomérisation spinale par un « effet directeur » dû à l'éloignement de la fonction déclenchante, ici la double liaison 5,6, et le site d'une tension intracyclique (jonction C/D par exemple dans un stéroïde normal) doive être reconsidérée puisque, dans le cas des D-homostéroïdes, l'accolement *trans* des cycles C et D n'introduit aucune tension importante [5] et cependant l'isomérisation se développe jusqu'à cette jonction quelle que soit la stéréochimie de la fonction aminée en 3.

En fait, comme déjà signalé [6], la création d'une déficience électronique sur le carbone 5 est la condition nécessaire et suffisante du déclenchement de l'isomérisation spinale; son degré apparent d'extension dépend ensuite essentiellement de facteurs thermodynamiques et de la nature du milieu réactionnel.

(*) Séance du 19 juin 1972.

(¹) Alcaloïdes stéroïdiques (CXLIII). Isomérisation spinale (XII) : M.-M. Janot, F. Frappier, J. Thierry, G. Lukacs, F.-X. Jarreau et R. Goutarel, *Tetrahedron Letters* (à paraître).

(²) F. Frappier, M. Païs et F.-X. Jarreau, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 610.

(³) Les spectres de RMN ont été réalisés dans $CDCl_3$, les déplacements chimiques étant exprimés en parties par million (10^{-6}) référence zéro : tétraméthylsilane.

(⁴) J. Bascoul, B. Cocton, A. Crastes de Paulet, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 2401.

(⁵) R. Bucourt, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2081.

(⁶) F. Frappier, *Thèse Doctorat ès sciences*, Orsay, 1970.

C. N. R. S., Institut de Chimie des Substances naturelles, 91190 Gif-sur-Yvette, Essonne.

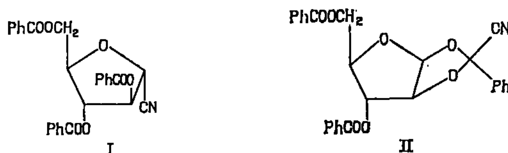
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de C-nucléosides* (III). *Tri-O-benzoyl-2'.3'.5'-D-arabinofurannosyl-nitrile et imidazole.* Note (*) de MM. **Gilles Barnathan** [1], **Tam Huynh Dinh**, Mme **Annie Kolb** et M. **Jean Igolen**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Deux nitriles sont obtenus à partir des halogénures de tribenzoylarabinose : l'arabinofurannosyl nitrile et un isomère. La condensation de l'α-aminocyanacétate d'éthyle sur le chlorhydrate de benzyliminothioéther conduit aux deux anomères de l'arabinofurannosyl-2 amino-4 éthoxycarbonyl-5 imidazole.

Un vif intérêt s'est porté depuis quelques années sur les C-nucléosides caractérisés par la liaison carbone-carbone entre la partie sucre et la base azotée [2]. Des synthèses de C-nucléosides en série ribofurannosique ont été décrites par notre Laboratoire [3].

Certains N-nucléosides de l'arabinose (β-D-arabinofurannosyl-9 adénine, β-D-arabinofurannosyl-1 cytidine) présentent un ensemble de propriétés intéressantes et sont utilisés en thérapeutique [2]. Il nous semblait donc intéressant de préparer des C-nucléosides de l'arabinose dont aucun n'est encore décrit à notre connaissance.

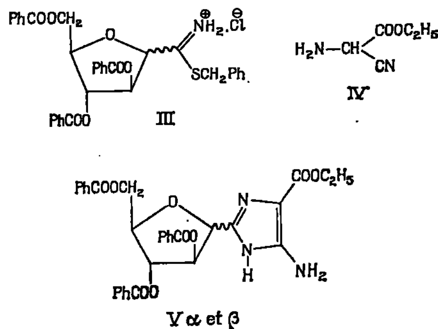
Le cyano-1-tri-O-benzoyl-2.3.5-α-D-arabinofurannose (I) est obtenu avec un rendement de 56 % par action du cyanure mercurique sur les halogénures α, chloré [4] et bromé [5], en solution dans le nitrométhane [6]. F 79-80°C (éthanol). La configuration α est prouvée par le spectre de RMN ($CDCl_3$); $\delta = 5{,}1.10^{-6}$ H_1 (*s*); $5{,}7\text{-}5{,}8.10^{-6}$ H_2, H_3 (*m*); $J_{H_1-H_2} < 0{,}5$ Hz. $[\alpha]_D^{25}$ + 8° ($CHCl_3$, $c = 0{,}59$).



Dans les mêmes conditions expérimentales, en remplaçant le cyanure mercurique par du cyanure de sodium, on obtient avec un rendement de 34 % le O-(cyano-1 benzylidène)-1.2 di-O-benzoyl-3.5-β-D-arabinofurannose (II). De tels dérivés à structure de dioxolanne-1.3 sont connus en série pyrannosique [7], F 151-152°C (éthanol). Spectre RMN ($CDCl_3$) : $\delta = 6{,}5.10^{-6}$ H_1 (*d*); $5{,}3.10^{-6}$ H_2 (*d*); $J_{H_1-H_2} = 4$ Hz. $[\alpha]_D^{25}$ + 9° ($CHCl_3$, $c = 0{,}57$).

Le chlorhydrate de benzyl - (tri - O - benzoyl - 2'.3'.5'-D-arabinofurannosyl)-2 iminothioéther (III) se prépare avec un rendement de 80 % par addition du benzylmercaptan sur le nitrile (I) en milieu éther chlorhydrique anhydre. F 68-71°C.

L'α-aminocyanacétate d'éthyle (IV) est condensé sur le thioimino-éther (III) dans le chloroforme anhydre à reflux contenant 10 % de pyridine. Les arabinofurannosyl-imidazoles (V) α et β précipitent dans l'éther anhydre avec un rendement de 25 % et sont séparés par chromatographie sur colonne de gel de silice (80 % d'anomère α) :



— (tri-O-benzoyl-2'.3'.5'-α-D-arabinofurannosyl)-2 amino-4 éthoxycarbonyl-5 imidazole (V).

F 177-178°C (éthanol). Spectre RMN (CDCl$_3$); $\delta = 5{,}5.10^{-6}$ H'_1 (d); $6{,}1.10^{-6}$ H'_2 (t); $J_{H'_1-H'_2} < 2$ Hz.

Spectre ultraviolet (éthanol 96°) : $\lambda_{max} = 232$ nm ($\varepsilon = 18\,500$); $\lambda_{max} = 276$ nm ($\varepsilon = 7\,000$). $[\alpha]_D^{25}$ + 71° (CHCl$_3$, $c = 0{,}44$).

— (tri-O-benzoyl-2'.3'.5'-β-D-arabinofurannosyl)-2 amino-4 éthoxycarbonyl-5 imidazole (V).

F 85°C (éthanol). Spectre RMN (CDCl$_3$); $\delta = 5{,}5.10^{-6}$ H'_1 (d); $5{,}9.10^{-6}$ H'_2 (d); $J_{H'_1-H'_2} = 4$ Hz.

Spectre ultraviolet (éthanol 96°) : $\lambda_{max} = 232$ nm ($\varepsilon = 18\,500$); $\lambda_{max} = 276$ nm ($\varepsilon = 7\,000$). $[\alpha]_D^{25}$ + 62° (CHCl$_3$, $c = 0{,}44$).

Les produits décrits ont une analyse élémentaire en accord avec la structure proposée.

(*) Séance du 5 juin 1972.
(1) Ce travail a bénéficié de l'aide matérielle de la Ligue Nationale Française contre le Cancer.
(2) R. J. Suhadolnik, *Nucleoside antibiotics*, Wiley Interscience, 1970.
(3) J. Igolen, T. Huynh Dinh, A. Kolb et C. Perreur, *Chimie thérapeutique*, 1972 (sous presse).
(4) A. K. Bhattacharya, R. K. Ness et H. G. Fletcher Jr, *J. Org. Chem.*, 1963, p. 434.
(5) H. G. Fletcher Jr, *Methods in carbohydrate chemistry*, Academic Press, 2, 1963, p. 228.
(6) M. Bobek et J. Farkas, *Collection Czechoslov. Chem. Comm.*, 34, 1969, p. 247.
(7) B. Coxon et H. G. Fletcher Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2637.

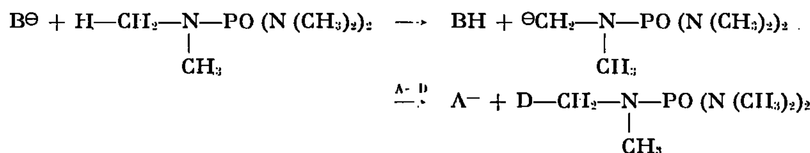
Laboratoire de Chimie organique,
Service de Chimie des Protéines,
Institut Pasteur,
28, *rue du Docteur-Roux,*
75015 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la deutériation de l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT) par spectroscopie infrarouge.* Note (*) de

Mmes **Marie-Thérèse Quemeneur**, **Françoise Marsault** et M. **Gérard Jean Martin**, présentée par M. Henri Normant.

L'étude infrarouge de la détermination des taux de deutériation de l'hexaméthylphosphotriamide a été entreprise pour préciser les avantages et inconvénients de la méthode. L'utilisation d'une bande de référence interne (ν_{P-N}) permet d'estimer l'ordre de grandeur du taux de deutériation par la mesure relative des intensités de la vibration de balancement $R_{\parallel}CH_3$ dans un échantillon deutérié et non deutérié.

L'hexaméthylphosphotriamide (HMPT) subit une réaction d'échange H ⇌ D en présence d'une base $B^{\ominus}$ et d'un substrat deutérié AD [(1), (2)] :



Le taux moyen de deutériation et la distribution des différentes espèces moléculaires deutériées sont accessibles par résonance magnétique nucléaire et par spectrographie de masse [(3), (4)]. Nous avons cependant tenté de mettre au point une méthode de dosage par absorption infrarouge qui serait plus rapide et d'une mise en œuvre moins coûteuse que les procédés précédents.

Notre travail repose essentiellement sur la mesure des intensités relatives des bandes d'absorption par la méthode de l'étalon intramoléculaire (ν_{P-N}) ou par comparaison de ν_{C-H} et ν_{C-D}.

Détermination des taux moyens de deutériation. — La stœchiométrie de la réaction d'échange peut s'écrire



$$C_6H_{18}N_3PO + xD \rightleftharpoons C_6H_{18-x}D_xN_3PO + xH$$

et le taux moyen de deutériation du HMPT est $\% D = 100\,x/18$.

L'intensité relative d'une bande d'absorption caractéristique d'un groupement est donnée par

$$I = cl\int \log\frac{T_0}{T}\,d\nu = cl\,A,$$

c est la concentration de ce groupement, l la longueur de l'échantillon, A l'intensité absolue de la bande.

Il semble difficile de connaître A, surtout pour les groupements contenant du deutérium. Nous avons donc utilisé comme reprère intramoléculaire la bande $\nu_{a(P-N)}$ située à 744 cm^{-1} que nous avons supposée être peu perturbée par la deutériation.

L'allure des spectres du HMPT évolue en fonction du taux de deutériation. Les vibrations de valence ν_{CH} ou ν_{CD} apparaissent respectivement entre 3 000-2 800 cm^{-1} et 2 050-2 250 cm^{-1}. Il n'est pas possible d'isoler dans ces massifs une bande caractéristique d'un groupement. D'autre part, l'intensité totale du massif n'est pas proportionnelle au nombre des vibrateurs CH ou CD ([6]).

Une bande large à 1294 cm^{-1}, présentant un épaulement à 1280 cm^{-1} (HMPT non deutérié dissous dans CS_2) est attribuée à l'une des vibrations de balancement de CH_3 ($R_{\parallel}$ CH_3); elle ne semble pas affectée par la substitution isotopique et est assez bien isolée des autre bandes d'absorption. A l'état solide on observe nettement ces deux composantes, à 1279 et 1295 cm^{-1}, qui proviennent vraisemblablement du couplage entre les vibrations des deux méthyles du groupe $(CH_3)_2$ N. On remarque d'ailleurs que sur le spectre du HMPT deutérié à 60 % où le pourcentage de groupe $(CH_3)_2N$ est pratiquement nul l'épaulement à 1280 cm^{-1} a complètement disparu. Nous avons admis que l'intensité de cette bande mesurée entre 1250-1330 cm^{-1} était proportionnelle au nombre de groupes CH_3 :

$$A^{D}_{CH_3} = \%\, CH_3 . A^{H}_{CH_3}$$

($A^{H}_{CH_3}$, intensité du massif correspondant au HMPT non deutérié), le pourcentage de groupes CH_3 est donné par

$$\%\, CH_3 = \frac{I^{D}_{CH_3}}{I^{H}_{CH_3}} \frac{I^{H}_{P-N}}{I^{D}_{P-N}},$$

$I^{H \text{ ou } D}_{P-N}$, intensité de la bande $\nu_{a(P-N)}$ mesurée sur le spectre de HMPT deutérié ou non.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau; nous avons indiqué pour chaque taux de deutériation le pourcentage théorique des groupes CH_3 et des groupes $(CH_3)_2N$ résultant d'une répartition statistique calculée au moyen de la loi binomiale ([4]). Les mesures ne sont pas très satisfaisantes et conduisent à des valeurs de % CH_3 qui sont toujours très inférieures aux pourcentages théoriques.

Les causes de ces écarts peuvent être multiples. Ainsi la fréquence de la bande $\nu_{a(P-N)}$ diminue de 20 cm^{-1} avec la deutériation et on peut supposer que son intensité s'affaiblit simultanément ([7]). Ce comportement devrait donc entraîner une augmentation du % CH_3 mesuré. On peut remarquer que pour un taux de deutériation n'excédant pas 20 %, le % CH_3 observé est confondu avec le % $(CH_3)_2N$, mais lorsque la deutériation est importante (60 %) l'accord entre les % CH_3 théorique et expérimental devient

TABLEAU

Résultats des déterminations des taux de substitution isotopique par absorption dans l'infrarouge

% $\overline{D}$	0	10	15	18	30	32	48	62
$\frac{\% \overline{D}}{100 - \% \overline{D}}$	0	0,11	0,17	0,21	0,42	0,47	0,96	1,6
$\frac{I_{\nu_{C-D}}}{I_{\nu_{C-H}}}$	0	0,08	0,31	0,27	0,32	0,31	0,50	1,18
$\frac{I_{\nu_{C-D}}}{I_{\nu_{P-N}}} / \frac{I_{\nu_{C-H}}}{I_{\nu_{P-N}}}$	0	0,04	0,31	0,27	0,33	0,31	0,48	1,15
% CH_3 théorique	100	72,9	61	55,1	34,3	31,4	15,4	5,5
% N $(CH_3)_2$ théorique	100	60	40	25	12	11	4	0
% CH_3 trouvé (*)	100	60	39	23,8	15,2	11,4	8,2	6
ν_{P-N} (cm^{-1})	744	739	737	732	731	731	718	710
$R_{\parallel}CH_3$ (cm^{-1})	1295	1294	1294	1294	1294	1294	1292	1294

(*) Solution CS_2.

convenable. Ceci tend à montrer l'influence non négligeable des couplages entre les vibrations de CH_3 et CH_3, CH_2D ou CHD_3 attaché au même atome d'azote sur l'intensité de la bande $R_{\parallel}CH_3$.

Nous avons cependant confirmé que la bande 1250-1330 cm^{-1} est attribuable à la vibration $R_{\parallel}CH_3$ et non à la composante supérieure d'une vibration de $(CH_3)_2N$ dédoublée par le couplage important entre vibrateurs des deux méthyles [8], qui devrait disparaître avec ce groupement. On peut aussi noter que le massif 1250-1330 cm^{-1} est perturbé par la bande R_{CH_2D} et que l'intensité mesurée est inférieure à l'intensité théorique lorsque le taux de deutériation atteint des valeurs notables.

La mesure des intensités ν_{CH} et ν_{CD} a été effectuée [9] mais comme on pouvait le prévoir, les résultats obtenus sont encore moins bons que ceux qui résultent de l'utilisation d'un étalon intramoléculaire.

La méthode de détermination des taux de deutériation du HMPT par absorption infrarouge est donc moins aisée et moins précise que celle qui utilise les spectrographies de résonance magnétique nucléaire [3] et de masse [4]. Cette technique permet néanmoins d'estimer rapidement la teneur en deutérium d'un échantillon d'hexaméthylphosphotriamide.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Les spectres infrarouges ont été enregistrés au moyen d'un spectrophotomètre « Perkin-Elmer 225 » à réseaux. La précision obtenue sur les fréquences est de ± 0,02 % (longueur de fente : 7 cm^{-1} à 3 000 cm^{-1}, 7,5 cm^{-1} à 1300 cm^{-1} et 0,9 cm^{-1} à 750 cm^{-1}). Les mesures des intensités à une fréquence donnée sont effectuées avec

une précision de $\pm 2\%$. Les échantillons de HMPT ont été étudiés en solution dans CS_2. Les mesures effectuées à l'état pur conduisent à des valeurs de taux de deutériation médiocres.

(*) Séance du 5 juin 1972.

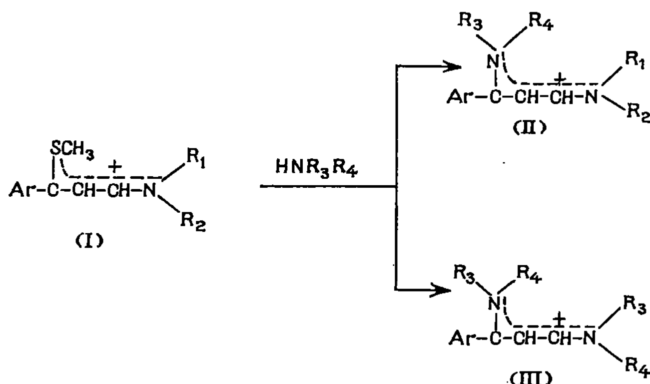
(1) H. Normant, Th. Cuvigny et G. J. Martin, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 124.
(2) H. Normant, Th. Cuvigny et G. J. Martin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1605.
(3) G. J. Martin, M. T. Quemeneur et M. L. Martin, *Organic Magn. Resonance*, 1, 1969, p. 191.
(4) G. J. Martin, M. T. Quemeneur et M. L. Martin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 4082.
(5) F. Hérail, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 22.
(6) F. Marsault-Hérail, *Thèse d'État*, Paris, 1970.
(7) P. Jouve, *Thèse d'État*, Paris, 1965.
(8) M. J. Butler et D. C. Mc Kean, *Spectrochimica Acta*, 21, 1965, p. 465.
(9) M. T. Quemeneur, *Thèse de 3e cycle*, Nantes, 1969.

M.-T. Q. et G.-J. M. :
L. C. O. P.,
Université de Nantes,
Équipe de Recherche
associée au C. N. R. S. n° 315,
B. P. 1044,
44000 *Nantes, Loire-Atlantique;*
F. M. :
Physique expérimentale moléculaire,
Université de Paris VI,
quai Saint-Bernard,
75005 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Mécanisme de la réaction des alkylamines avec les sels de* N-(*aryl-3 méthylthio-3 allylidène*) *dialkylammonium. Transamination des sels de* N-(*dialkylamino-3 aryl-3 allylidène*) *dialkylammonium.* Note (*) de M. Alain Reliquet, Mlle Françoise Clesse et M. Hervé Quiniou, présentée par M. Henri Normant.

Les sels de N-(dialkylamino-3 aryl-3 allylidène) dialkylammonium opposés aux alkylamines subissent une transamination sur le carbone 3. La structure des sels résultants permet d'établir que, lorsque les alkylamines remplacent à la fois les groupements méthylthio et aminé des sels de N-(aryl-3 méthylthio-3 allylidène) dialkylammonium, la transamination précède la substitution.

1. Une Note précédente [1] a relaté les réactions des alkylamines avec les sels de N-(aryl-3 méthylthio-3 allylidène) dialkylammonium (I) :



La réaction peut évoluer de deux manières différentes selon la nature de l'amine réagissante et du groupement aminé du sel (I) :

— elle peut se limiter à la réaction de substitution du groupement $-SCH_3$ conduisant aux composés (II);

— la réaction de substitution peut s'accompagner de la transamination du reste aminé du sel initial fournissant les composés (III).

Relativement à la dernière réaction, on pouvait envisager deux mécanismes :

Le premier ferait d'abord intervenir la substitution du groupement amino au groupement $-SCH_3$, suivie de la transamination du reste aminé du sel initial (schéma 1).

Dans le second mécanisme, les deux stades (substitution et transamination) seraient inversés (schéma 2).

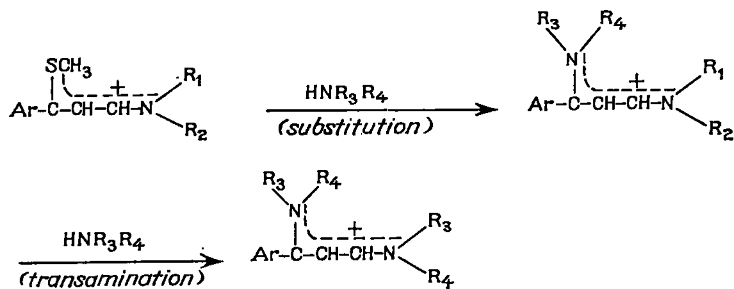


Schéma 1

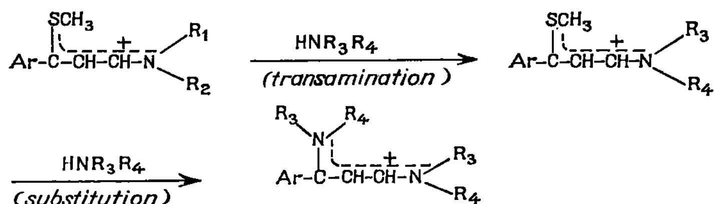
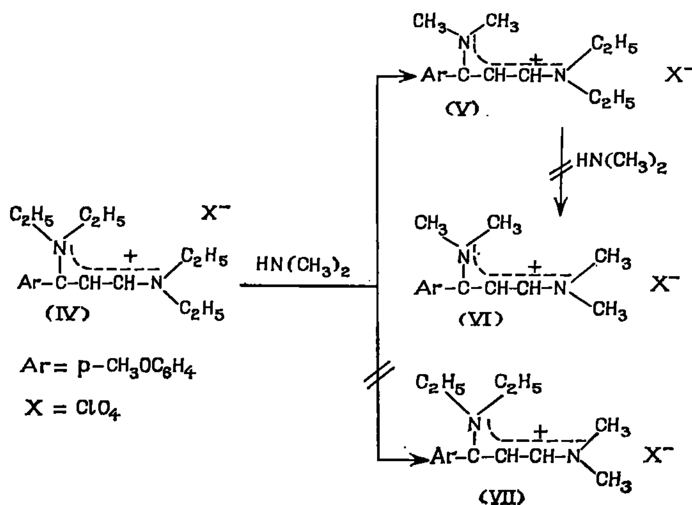


Schéma 2

L'indétermination a pu être levée en faisant réagir la diméthylamine en excès sur le sel de N-(diéthylamino-3 *p*-méthoxyphényl-3 allylidène) diéthylammonium (IV) :



Cette réaction appelle les remarques suivantes :

a. Un seul substituant sur les deux substituants N, N-diéthylamino de (IV) est remplacé : la structure résultante est donc, soit celle du composé (V), soit celle du composé (VII). Le perchlorate (VII), fondant à 104-105°, a été décrit antérieurement ([1]). En conséquence, le perchlorate isolé dans la réaction précédente correspond à la structure (V) : il fond à 99-100° et donne un spectre de RMN différent de celui de son isomère (tableau I).

TABLEAU I

δ (10^{-6}) *des groupements méthyle et éthyle des perchlorates* (V) *et* (VII)

Solvant : $CDCl_3$	$-N(CH_3)_2$: CH_3	$-N(CH_2-CH_3)_2$: CH_2	$-N(CH_2-CH_3)_2$: CH_3
(V).............	3,15 et 3,21 (2 s)	3,25 et 3,77 (2q)	1,10 et 1,42 (2 t)
(VII)...........	3,06 et 3,43 (2 s)	3,41 et 3,59 (2 q)	1,17 et 1,32 (2 t)

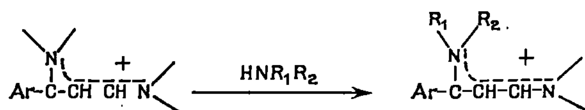
s, singulet; q, quartet; t, triplet.

On constate le resserrement des signaux des groupements aminés lorsqu'ils sont liés au carbone voisin du substituant aromatique. La comparaison des spectres d'autres sels d'ammonium semble montrer la généralité de ce phénomène dans la série des sels dérivés d'alkylamines.

b. Il s'avère qu'en présence d'un excès de diméthylamine, le sel (V) ne subit pas une seconde substitution conduisant à (VI). Cette réaction qui reproduit les conditions expérimentales de la seconde étape du schéma 1 n'ayant pas lieu, permet de rejeter ce schéma.

Le schéma 2 doit être retenu.

2. Nous avons montré la généralité de la réaction de transamination des sels de N-(dialkylamino-3 aryl-3 allylidène) dialkylammonium portant sur le carbone 3 :



La réaction est effectuée en utilisant un large excès d'amine. Les rendements sont de l'ordre de 90 % quelle que soit la nature de l'alkylamine réagissante et des restes alkylaminés des sels initiaux.

Le tableau II rassemble les points de fusion des composés originaux obtenus par cette voie.

TABLEAU II

$$p\text{-}CH_3OC_6H_4\text{-}\overset{\overset{R_1\ \ R_2}{\diagdown\ \diagup}}{\underset{|}{N}}\!\!-\!\!C\text{-}CH\text{-}CH\text{-}N\begin{matrix}\diagup R_3\\ \diagdown R_4\end{matrix}\ \ ^{+}\quad X^{-}$$

$-N\begin{matrix}\diagup R_1\\ \diagdown R_2\end{matrix}$	$-N\begin{matrix}\diagup R_3\\ \diagdown R_4\end{matrix}$	X^-	F (°C)
Diméthylamino	Monométhylamino	Perchlorate	174-175
»	Diéthylamino	»	99-100
»	Pyrrolidino	»	157-158
»	Pipéridino	»	143-144
»	Morpholino	»	149
Pyrrolidino	Monométhylamino	»	242-244
»	Diméthylamino	»	129-130
»	Pipéridino	Triiodure	112
Pipéridino	Monométhylamino	Perchlorate	200-202
»	Diméthylamino	»	136-137
Morpholino	Monométhylamino	»	125-128
»	Diméthylamino	»	128-130

(*) Séance du 5 juin 1972.

(1) A. RELIQUET et F. CLESSE, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1374.

Laboratoire de Chimie Organique 2,
Université de Nantes,
38, *boulevard Michelet,*
44000 *Nantes,*
Loire-Atlantique.

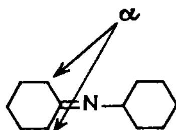
CHIMIE ORGANIQUE. — *Mise en évidence d'un équilibre imine-énamine par hydroboration des imines de quelques cyclohexanones.* Note (*) de MM. **Jacques Gore** et **Michel Montury**, présentée par M. Henri Normant.

La tautomérie imine-énamine, jusqu'ici assez peu étudiée, vient de faire l'objet d'un certain nombre de publications qui ont établi les faits suivants :

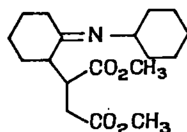
— pour les cétones et aldéhydes, et en particulier pour les cyclanones, la forme imine est présente pour plus de 95 % dans les conditions normales. Les spectrographies infrarouge et RMN ne permettent pas, dans la majorité des cas, de déceler le moindre pourcentage de forme énamine ([1]).

— Lorsque, dans cette dernière, la double liaison est conjuguée à un système π, l'équilibre est généralement déplacé et l'énamine peut devenir largement majoritaire ([2]).

— Même si la forme imine est seule présente, certains réactifs électrophiles déplacent l'équilibre vers l'énamine. Ainsi, Pfau et Ribière ([3]) par réaction thermique de l'imine **1** avec le maléate de méthyle, obtiennent exclusivement le composé **2**; par ailleurs, dans le méthanol deutérié, les hydrogènes de **1** situés en α de la liaison C=N s'échangent assez rapidement.



1

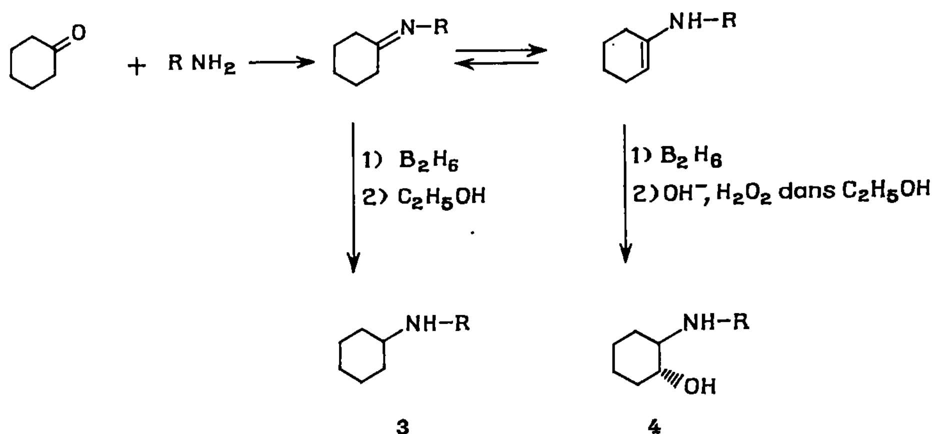


2

D'une manière identique, de Savignac et Lattes obtiennent par addition de l'acétylène dicarboxylate d'éthyle à diverses imines possédant un hydrogène en α, un certain pourcentage de produits correspondant à l'intervention de la forme énamine ([4]).

Les résultats récents obtenus dans le laboratoire concernant l'hydroboration des énamines ([5]) nous ont conduits à étudier la réaction du diborane sur diverses imines de cyclohexanones. Compte tenu du fait que l'hydroboration des imines suivie d'un traitement du borane par le

méthanol conduit à l'amine réduite ([6]), on pouvait s'attendre au schéma réactionnel suivant :



Afin d'étudier cette réaction d'hydroboration, les imines **5** à **10** ont été préparées par les méthodes mentionnées dans le tableau. L'étude de leurs spectres infrarouges et RMN n'a permis de déceler la présence de la forme énamine que dans le cas de **8**. Le spectre RMN de **8** comporte les signaux attendus pour l'imine et pour l'énamine et comprend notamment un massif à δ $4{,}6.10^{-6}$ ($CDCl_3$) dont l'intégration correspond à la présence de 11 % d'énamine. Ce pourcentage dépend du solvant : dans le benzène, l'intégration du signal situé à δ $4{,}65.10^{-6}$ montre un enrichissement en énamine qui est alors présente pour 25 %.

Les imines **5** à **10** ont été hydroborées par un excès de B_2H_6 en solution dans le THF et le mélange d'organo-boranes oxydé dans l'éthanol par l'eau oxygénée en présence de soude. L'analyse du mélange **3** + **4** par CPV a donné les résultats rassemblés dans le tableau.

Dans tous les cas, le mélange **3** + **4** a été obtenu à partir de l'imine avec des rendements de l'ordre de 70 à 80 %. La structure des amines **3** et aminoalcools **4** a été établie par spectrographies infrarouge, RMN et de masse. En particulier, les fragmentations en spectrographie de masse de **4** conduisent aux pics attendus au vu des résultats publiés ([5a]). La structure *trans* des groupes hydroxylé et aminé de **4** a été attribuée à cause des résultats obtenus précédemment dans l'hydroboration des énamines ([5]).

Il semble que, dans la plupart des cas, le diborane déplace légèrement l'équilibre vers la forme énamine, mais la différence de vitesse d'hydroboration de l'imine et de l'énamine n'est en aucun cas assez grande pour que l'aminoalcool **4** devienne le produit majoritaire.

TABLEAU

Imine structure		Imine prépar. scion réf.	Amine 3	Aminoalcool 4
$=N-C_3H_7$	**5**	7	95 %	5 %
=N–	**6**	7	100 %	
=N (endo + exo)	**7**	8	100 %	
=N–	**8**	9	75 %	25 %
=N	**9**	9	87 % (mélange d'isomères)	OH, –NH + –NH, OH 13 %
=N (cis + trans)	**10**	9	70 % (mélange d'isomères)	OH, –NH + –NH, OH 30 %

La réaction ne semble pas sensible aux conditions d'encombrement des deux poles nucléophiles, N dans l'imine, C_β dans l'énamine. En effet :

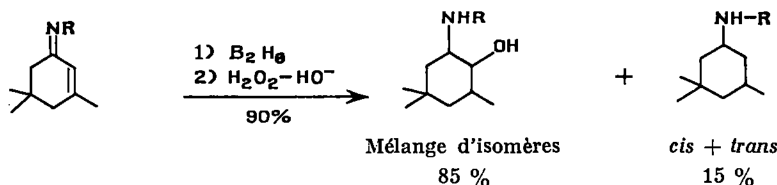
— la progression du pourcentage d'aminoalcool **4** quand on passe de **5** et **6** à **8** pourrait s'expliquer par un encombrement plus grand de l'atome d'azote dans l'imine. La non-obtention d'un aminoalcool dans le cas de **7** va à l'encontre d'une telle hypothèse;

— dans le cas de **8**, l'hydroboration par un borane plus encombré comme le disiamylborane ne modifie pas de manière notable les pourcentages respectifs de **3** et de **4**.

La raison pour laquelle la forme énamine est présente pour un pourcentage plus fort dans **8** que dans les autres cyclohexylimines est difficile à justifier. Il ne semble pas, là non plus, qu'un facteur stérique inter-

vienne : l'examen du modèle moléculaire de **10** révèle en effet des interactions importantes entre les deux groupes *t*-butyle qui auraient dû déplacer l'équilibre vers la forme énamine, ce que ne vérifient ni les spectres de **10**, ni les résultats de l'hydroboration.

La nature des facteurs qui interviennent dans le déplacement de l'équilibre imine-énamine des cyclohexanones apparaît donc difficile à déterminer et l'obtention de forts pourcentages d'α-aminoalcools **4** par hydroboration des imines semble illusoire. Ces mêmes α-aminoalcools peuvent être obtenus dans certains cas par hydroboration des imines de cyclohexène-2 ones. Par exemple :



Mélange d'isomères 85 % — *cis* + *trans* 15 %

L'étude de cette réaction est actuellement en cours au laboratoire.

(*) Séance du 5 juin 1972.

(1) B. Witkop, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 2873; L. Kahovec, *Z. Phys. Chem.*, 43 B, 1939, p. 364; K. C. Brannock, A. Bell, R. D. Burpitt et C. A. Kelly, *J. org. Chem.*, 29, 1964, p. 801; J. C. Richer et C. Perelman, *Canad. J. Chem.*, 48, 1970, p. 570.

(2) *Voir*, entre autres : R. A. Clark et D. C. Parker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 7257; H. Albrecht, *Angew. Chem. Int. ed.*, 10, 1971, p. 818; I. Ninomiya, T. Naito, S. Higuchi et T. Mori, *Chem. Comm.*, 1971, p. 457; H. Albrecht, J. Blecher et F. Kröhnke, *Tetra. letters*, 1969, p. 439; G. O. Dudek et R. H. Holm, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 3914.

(3) M. Pfau et C. Ribière, *Chem. Comm.*, 1970, p. 66 et *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2584.

Pour l'échange H-D en α de C=N, *voir* aussi : G. Lukacs, A. Picot, L. Cloarec, A. Kornprobst, L. Alais et X. Lusinchi, *Tetrahedron*, 27, 1971, p. 3215.

(4) A. de Savignac et A. Lattes, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 4476.

(5) J. J. Barieux et J. Gore, *a. Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 1649; *b. Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 3978; *c. Tetrahedron*, 28, 1972, p. 1537 et 1555.

(6) J. P. Charles, H. Christol et G. Solladie, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 4439.

(7) K. N. Campbell, A. H. Sommers et B. K. Campbell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 82.

(8) Réaction menée dans le benzène sur des quantités stœchiométriques de cyclohexanone et d'un mélange de bornylamine et d'isobornylamine, l'eau étant éliminée par distillation azéotropique.

(9) C. H. Weingarten, J. P. Chupp et W. A. White, *J. org. Chem.*, 32, 1967, p. 3246.

Département de Chimie organique,
Laboratoire de Chimie organique I,
Université Claude Bernard,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69100 *Villeurbanne, Rhône.*

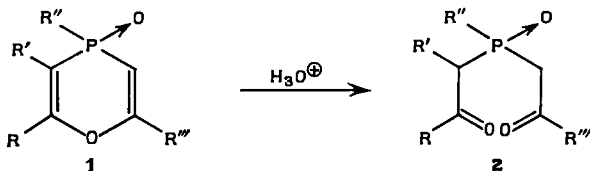
CHIMIE ORGANIQUE. — *Formation des oxydes de phosphine à fonctions di et tri-carbonylées par hydrolyse acide des oxa-1, oxo-4 P^V phosphorinnes-4. Accès aux aza-1, oxo-4 P^V phosphorinnes substituées.* Note (*)

de Mme **Rose Fugnitto**, MM. **Mohamed Habib Mebazaa** et **Michel Simalty**, présentée par M. Henri Normant.

L'hydrolyse acide des oxa-1, oxo-4, P^V phosphorinnes-4 **1** conduit, par ouverture du cycle au niveau de l'éther divinylique, à des oxydes de phosphine à fonctions di et tricarbonylées **2**.

Le traitement de ces oxydes de phosphine dicétoniques par l'acétate d'ammonium donne, après cyclisation, les aza-1, oxo-4, P^V phosphorinnes-4 **3** correspondantes.

Un certain nombre d'oxa-1, oxo-4 P^V phosphorinnes-4 diversement substituées **1** ont été obtenues dans notre équipe par deux méthodes indépendantes [(1), (2)]. Une nouvelle méthode de préparation du composé **1** *a* vient d'être décrite (3). Ces composés sont des éthers divinyliques.



Il est connu que les éthers vinyliques subissent facilement une hydrolyse acide (4). Les éthers divinyliques ont un comportement semblable (2). Aussi dans le cadre de l'étude de la réactivité des composés **1** nous avons réalisé l'ouverture du cycle au niveau de l'atome d'oxygène pour aboutir aux oxydes de phosphine possédant en position β du phosphore deux ou trois groupements cétoniques **2**. Au cours de ce travail nous avons utilisé comme agent d'hydrolyse de l'acide chlorhydrique aqueux (à environ 18 %) dans l'acide acétique utilisé comme solvant.

Le tableau I groupe les rendements et les propriétés physiques et spectrales essentielles des produits obtenus.

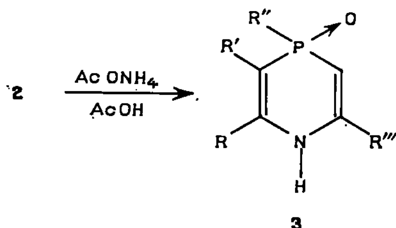
Les produits **2** *a* et **2** *b* sont identiques aux produits obtenus par action de l'acide sulfurique respectivement sur l'oxyde de phényl diphényléthynylphosphine $\Phi P(O)(C \equiv C\Phi)_2$ et sur l'oxyde de triphényléthynylphosphine $P(O)(C \equiv C\Phi)_3$ (5). D'autre part, le produit **2** *a* a été préparé par une autre méthode (6). Le point de fusion et les valeurs des paramètres RMN signalées sont en accord avec nos observations.

TABLEAU I

Produits 2	Produits de départ 1	Rdt (%) F (°C)	I. R. ν (cm⁻¹)	RMN ($CDCl_3$) — δ (10^{-6}) 2 J_{PH} (Hz)
2 *a*.........	1 *a* R = R″ = R‴ = Φ R′ = H	85 % 135°	PO : 1190 C=O : 1680	δ_{CH_2} : 4,05 J_{PH} : 15
2 *b*.........	1 *b* R = R‴ = Φ R′ = H R″ = CH_2CO—Φ	80 % 163°	PO : 1180 C=O : 1680	δ_{CH_2} : 4,02 J_{PH} : 15,5
2 *c*.........	1 *c* R = R″ = R‴ = Φ R′ = CH_3	100 % 135°	PO : 1190 C=O : 1690	
2 *d*.........	1 *d* R = CH_3 R′ = H R″ = R‴ = Φ	75 % 110°	PO : 1180 C=O : 1680 et 1705	δ_{CH_2} : 3,98 J_{PH} : 15
2 *e*.........	1 *e* R = R‴ = CH_3 R′ = H R″ = Φ	65 % 130°	PO : 1180 C=O : 1700	δ_{CH_2} : 3,62 J_{PH} : 15

Les rendements de ces réactions sont élevés.

Les oxydes de phosphines **2** sont des dicétones ou tricétones (produit **2** *b*). Les groupements carbonyles étant séparés par trois atomes, cette série est susceptible de donner des cyclisations du même type que celles conduisant aux dihydropyridines à partir de dicétones 1,5 ([7]). Pour réaliser ces cyclisations nous avons traité les produits **2** par l'acétate d'ammonium dans l'acide acétique ([7]).



Ainsi, nous avons obtenu quelques oxydes de phosphine hétérocycliques **3** qui sont des aza-1, oxo-4 P^V phosphorinnes-4 substituées en position 2, 3, 4 et 6.

Le tableau II groupe les rendements et les constantes physiques et spectrales des produits **3** obtenus.

TABLEAU II

Produits 3	Rdt (%) F (°C)	U. V. λ_{max} ε (acétonitrile)	I. R. ν (cm^{-1})	RMN ($CDCl_3$ ou DMSO) — δ (10^{-6}) 2 J_{PH} (Hz)
3 *a*	75 % 315°	270 4,48.10^{-3}	NH : 1480 et 3 250; C=C : 1620; PO : 1160	δ_{CH} : 5,60 J_{PH} : 6
3 *b*	75 % 180°	272 6,34.10^3	NH : 1490 et 3 150; C=C : 1610; C=O : 1680; PO : 1195	δ_{CH} : 5,48 J_{PH} : 5,5
3 *c*	65 % 328°	272 4,69.10^3	NH : 1500 et 3 250; C=C : 1620; PO : 1190	δ_{CH} : 5,25 J_{PH} : 5,5
3 *d*	40 % 300°	272 3,92.10^3	NH : 1495 et 3 200; C=C : 1620; PO : 1150	δ_{CH} : 5,35

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un appareil « Varian » A 60, étalon interne TMS.

Le produit **3** *a* a été préparé par une technique différente et les constantes décrites pour ce produit (6) sont en accord avec celles que nous avons observées à l'exception du spectre ultraviolet (λ et ε) (8).

Le rendement de l'hétérocyclisation conduisant aux produits **3** dépendrait de la nature des substituants en position 2 et 6.

Le résultat global de ce travail est le remplacement de l'oxygène hétérocyclique des produits **1** par un groupement NH. Nous nous proposons d'effectuer une étude comparative des propriétés chimiques et physiques des hétérocycles du type **1** et **3**.

(*) Séance du 12 juin 1972.

(1) M. SIMALTY et LE VAN CHAU, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 4371.

(2) *a.* M. H. MEBAZAA, *Thèse 3e cycle*, Paris, 1971; *b.* M. SIMALTY et M. H. MEBAZAA, *Tetrahedron*, 1972 (sous presse).

(3) M. MAUMY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 1600.

(4) E. STAUDE et F. PATAT, *Cleavage of the* C—O—C *bond*, S. PATAI Éd., 1967; *The chemistry of the ether linkage*, Interscience Publishers.

(5) M. SIMALTY et LE VAN CHAU, Résultats non publiés.

(6) J. C. WILLIAMS Jr, J. A. KUCZKOWKI, N. A. PORTNOY, K. S. YONG, J. D. WANDER et A. M. AGUIAR, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 4749.

(7) U. EISNER et J. KUTHAN, *Chem. Rev.*, 1972, p. 17.

(8) Les spectres du produit **3** *a* ont été enregistrés dans l'acétonitrile et dans l'éthanol et les résultats sont concordants.

C. N. R. S.,
Groupe de Recherche n° 12,
2-8, rue Henri-Dunant,
94320 Thiais,
Val-de-Marne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des aminophosphines sur quelques amidrazones.* Note (*) de MM. **Yves Charbonnel** et **Jean Barrans**, présentée par M. Henri Normant.

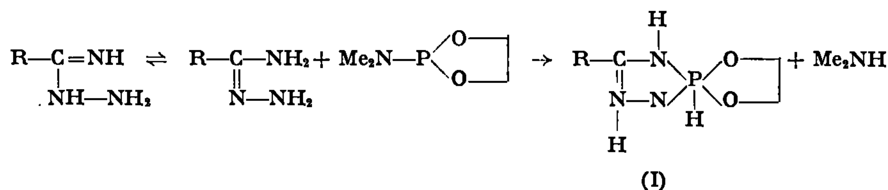
Les aminophosphines réagissent sur les amidrazones pour donner, soit des dérivés substitués en 1.4 du phospha-1 triaza-2.3.5 ène-3, soit des diaza ou tétraza spirophosphorannes à groupement P-H comportant un ou deux atomes d'azote en position apicale.

Dans un travail antérieur nous avons montré que l'action successive d'un imidate d'alkyle et de la méthylhydrazine sur une dichlorophosphine conduit à un phospha-1 triaza-2.3.5 ène-3 substitué en 1.2 et 4 ([1]). Dans le but de préparer des hétérocycles analogues mais substitués seulement en 1 et 4 nous avons envisagé l'action d'aminophosphines sur des amidrazones simples, R—C=NH.



La nature des composés obtenus dépend du nombre de restes $—NR_2$ portés par le phosphore :

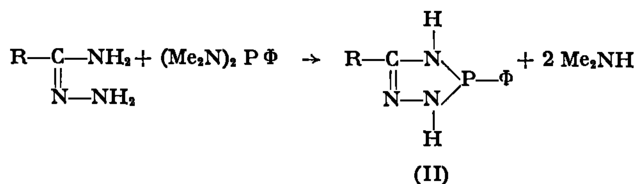
— par action du (diméthylamino) dioxaphospholanne-1.3.2 on obtient un spirophosphoranne dissymétrique suivant la réaction :



(I)

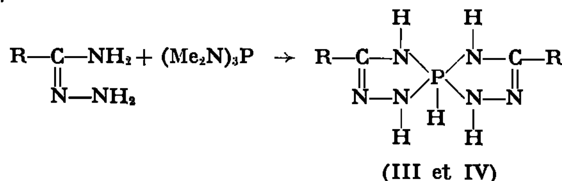
— avec la (diméthylamino) diphényl phosphine on observe seulement la formation de polymères;

— avec la bis-(diméthylamino) phényl phosphine on obtient l'hétérocycle de P_m recherché, c'est-à-dire un phospha-1 triaza-2.3.5 ène-3 substitué seulement en 1 et 4 :



(II)

— enfin avec la tris (diméthylamino) phosphine on obtient un spirophosphoranne symétrique même si on mélange les réactifs dans les proportions 1/1 :



L'intérêt de ces composés est incontestable puisqu'il s'agit, d'une part, des premiers spirophosphorannes à liaison P—H comportant un ou deux atomes d'azote en position apicale si l'on considère la bipyramide trigonale formée par les 5 atomes autour du phosphore, d'autre part d'un composé du phosphore trivalent où l'atome de phosphore est directement lié à deux groupements NH.

Les spectres de RMP à 100 MH indiquent pour les composés (III) et (IV) l'existence d'une constante de couplage $^{1}J_{HP}$ voisine de 710 Hz nettement plus faible que celles données dans la littérature, alors que pour le composé (I) $^{1}J_{HP}$ vaut 743 Hz. Ceci est bien en accord avec la variation d'électronégativité des coordinats autour du phosphore ([2]).

On mesure aussi deux constantes de couplage $^{2}J_{\underline{H}-N-\underline{P}}$ respectivement voisines de 17 et 32 Hz. La première semble correspondre à un groupement NH équatorial comme on l'observe dans d'autres spirophosphorannes comportant un tel groupement lié au phosphore [([3]), ([4])], la seconde serait alors due au couplage du noyau de l'atome d'hydrogène porté par l'azote apical et du noyau du phosphore.

L'existence de ces deux constantes de couplage semble indiquer qu'il n'y a pas échange des liaisons P—N axiales et équatoriales ou que cet échange est lent à la température ordinaire. Nous poursuivons l'étude de ce problème.

TABLEAU

Caractéristiques physiques des composés préparés

N°	R	F (°C)	δ ^{31}P (10^{-6})	$^{1}J_{(HP)}$ (Hz)	$^{2}J_{H-NP}$ (Hz)	ν (NH) cm^{-1} solide	ν (PH) cm^{-1} solide
(I)....	C_6H_5	130	+52	743	18 32	3 370 3 310	2 370
(II) ...	C_6H_5	167	—68	–	30	3 290 3 200	–
(III)...	C_6H_5	160 (déc)	+81	715	17 33	3 330 3 250	2 340
(IV) ..	$CH_3C_6H_4$	152 (déc)	+81	712	17 34	3 300 3 150	2 360–2 400

Les spectres d'absorption infrarouge des composés (I), (III) et (IV), pris à l'état solide, montrent deux bandes ν(NH) qui, dans le spectre de (I) pris en solution dans CCl_4 sont libres à 3 479 et 3 462 cm^{-1} [nous n'avons pu dissoudre (III) et (IV) dans un solvant convenable) ([5]). Nous poursuivons l'étude de ces spectres.

Nous avons rassemblé nos résultats dans le tableau.

Les synthèses ont été réalisées dans l'acétonitrile, solvant qui semble le mieux adapté. En effet, nous avons effectué plusieurs essais dans le benzène ou le chlorure de méthylène qui n'ont pas conduit aux mêmes composés. Nous poursuivons l'étude de cet effet de solvant.

Ces résultats d'analyse sont conformes aux formules proposées.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — On traite 0,05 mole d'amidrazone dissoute ou en suspension dans 50 ml d'acétonitrile anhydre par la quantité calculée d'aminophosphine. Le mélange obtenu est chauffé progressivement avec agitation magnétique. Au voisinage du reflux du solvant, on note un important dégagement de diméthylamine que l'on entraîne par un courant d'azote sec dans une solution acide titrée. Le dégagement de 95 % de la quantité théorique d'amine demande 20 mn à 1 h 30 suivant les cas. Au refroidissement, ou parfois déjà à chaud, se produit une cristallisation abondante. Après filtration, lavage à l'acétonitrile froid et séchage, on obtient des solides de pureté convenable.

(*) Séance du 19 juin 1972.

(1) Y. CHARBONNEL et J. BARRANS, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1675.

(2) E. L. MUTTERTIES, W. MAHLER, K. J. PACKER et R. SCHMUTZLER, *Inorg. chem.*, 3, 1964, p. 1298.

(3) L. LOPEZ et J. BARRANS (à paraître).

(4) M. SANCHEZ, *Thèse*, Toulouse, 1971.

(5) Y. CHARBONNEL, R. MATHIS et J. BARRANS (à paraître).

Laboratoire de Chimie M. P. C. IV,
Université Paul Sabatier,
31077 *Toulouse-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Accès à la série naphtacénique.* Note (*) de M. Yves Lepage et Mme Lucette Lepage-Lomme, présentée par M. Léon Velluz.

Une nouvelle synthèse du diphényl-5.11 naphtacène est décrite à partir du dibenzyl-2.3 diphényl-1.4 butadiène, avec formation intermédiaire de phényl-1 dibenzyl-2.3 naphtalène. Quelques dérivés de ce dernier hydrocarbure ont été cyclisés en composés naphtacéniques.

Le diphényl-5.11 naphtacène **1**, décrit pour la première fois en 1935 par Ch. Dufraisse et M. Loury [1], avait été synthétisé en une dizaine d'étapes à partir de l'oxalate d'éthyle. Nous avons pu obtenir ce composé naphtacénique **1** par cyclisation d'un diène : le dibenzyl-2.3 diphényl-1.4 butadiène **2** récemment préparé en deux étapes à partir de l'oxalate d'éthyle [2].

En effet, le diène **2** se cyclise en diphényl-5.11 naphtacène **1** [3] par chauffage à 330°C en présence de palladium sur charbon; lorsque la réaction est effectuée à 250°C, le produit de cyclisation intermédiaire : le phényl-1 dibenzyl-2.3 naphtalène **3** récemment décrit [4], se forme préférentiellement.

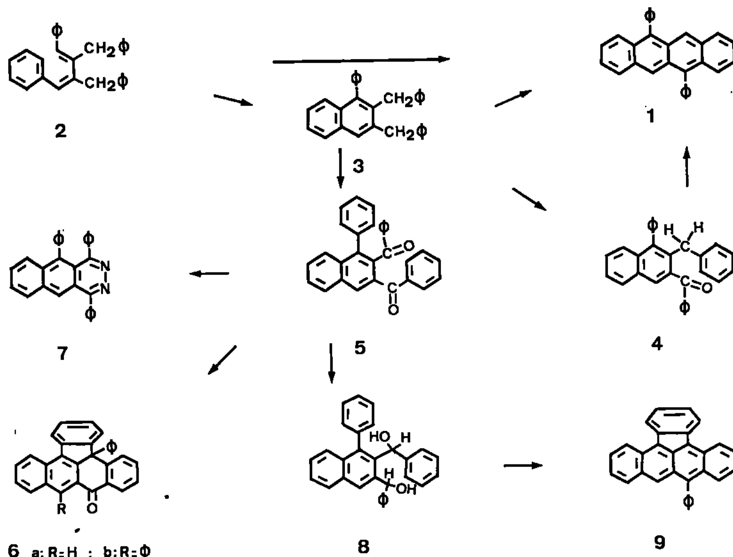
De plus, nous avons obtenu le diphényl-5.11 naphtacène **1** par une autre voie (en deux étapes) à partir de l'hydrocarbure naphtalénique **3**. Ainsi, le phényl-1 dibenzyl-2.3 naphtalène **3** chauffé à 190°C en présence d'anhydride sélénieux conduit au phényl-1 benzyl-2 benzoyl-3 naphtalène **4**; F_{inst} 161°C (acétate d'éthyle) [Analyse [12] : $C_{30}H_{22}O$, calculé %, C 90,42; H 5,57; trouvé %, C 90,53; H 5,58]. Infrarouge [13] (nujol) : ν (C=O) à 1650 cm^{-1}. Ultraviolet [13] (CH_2Cl_2) : $\lambda_{max} = 342$ nm; log $\varepsilon = 3,2$.

Cette cétone **4** se transforme sous l'influence des acides en diphényl-5.11 naphtacène **1**. Cette réaction est à rapprocher de celle effectuée sur les benzylbenzophénones par C. K. Bradsher [5] pour obtenir des arylanthracènes. Il est à noter qu'il se forme au cours de la réaction d'oxydation par l'anhydride sélénieux un peu de l'hydrocarbure naphtacénique **1** à côté de la cétone naphtalénique **4** : ceci montre que l'anhydride sélénieux favorise la cyclisation puisque les composés **3** et **4** restent inaltérés à cette même température en l'absence de ce réactif.

Ces résultats nous ont conduit à étudier le cas du phényl-1 dibenzoyl-2.3 naphtalène **5**, synthétisé à partir de l'hydrocarbure **3** sans isolement des produits intermédiaires : par actions successives du N-bromosuccinimide, puis du carbonate de soude et enfin du bioxyde de manganèse. Cette dicétone **5** fond instantanément à 156°C (CH_3OH) (Analyse : $C_{30}H_{20}O_2$, calculé %, C 87,35; H 4,89; trouvé %, C 87,19; H 4,88). Ultraviolet

(CH_2Cl_2), λ_{max} (log ε) : 260 nm (4,7); 342 nm (3,5). Infrarouge (nujol) : ν (C=O) à 1650 et 1670 cm^{-1}; elle conduit par action de l'acide paratoluène sulfonique à 200°C à la naphtacénone nouvelle **6** *a*, aiguilles jaunes, F_{inst} 227°C (xylène) (Analyse : $C_{30}H_{18}O$, calculé %, C 91,34; H 4,60; trouvé %, C 91,31; H 4,70). Infrarouge (nujol : ν (C=O) à 1660 cm^{-1}.

Le spectre ultraviolet de cette naphtacétone **6** *a* (éthanol) λ_{max} en nm (log ε) : 294 (4,3); 315 (4,25); 330 (4,2); 396 (3,7) rappelle celui du dérivé phénylé **6** *b* décrit par J. Perronnet [6] alcool λ_{max} en nm (log ε) : 294 (4,24); 307 (4,22); 321 (4,20); 333 (4,13); 394 (3,81). D'autre part,



l'étude RMN [11] de ce composé **6** *a* a permis de confirmer sa structure : en effet, nous observons la présence d'un H en position 6 ($8{,}56.10^{-6}$) et d'un H en position 4 ($8{,}9.10^{-6}$) ainsi que l'absence d'un hydrogène en 12.

La dicétone **5** traitée par l'hydrazine conduit bien à la triphényl 1.4.5 benzo (*g*) phtalazine **7**, aiguilles jaunes, F_{inst} 227°C (CH_3OH). (Analyse : $C_{30}H_{20}N_2$, calculé %, C 88,21; H 4,94; N 6,86; trouvé %, C 88,28; H 5,00; N 6,78). Le spectre ultraviolet de ce diazaanthracène **7** (CH_2Cl_2) λ_{max} (log ε) : 260 nm (4,9); 375 nm (4,0) présente une large bande comme le tétraphényl-1.4.9.10 anthracène [7] (CH_2Cl_2), λ_{max} (log ε) : 277 nm (4,86); 408 nm (4,08) et comme le tétraphényl-1.4.9.10 diaza-2.3 anthracène [8] (CH_2Cl_2), λ_{max} (log ε) : 269 nm (4,6); 392 nm (3,1).

Le spectre ultraviolet de ce diazaanthracène **7** est fortement déplacé vers les grandes longueurs d'onde en solution acide (HCl/AcOH : 0,4 %), λ_{max} = 284 nm, log ε = 4,7; λ_{max} = 426 nm, log ε = 3,8. Un fait analogue a déjà été signalé par A. Etienne dans le cas des azaanthracènes [9].

Les cyclisations observées dans le cas des cétones naphtaléniques nous ont incités à étudier le diol naphtalénique **8** que nous avons préparé par réduction par l'hydrure de lithium et aluminium de la dicétone **5**, F_{inst} 122°C (C_6H_6) (Analyse : $C_{30}H_{24}O_2$, calculé %, C 86,51; H 5,81; trouvé %, C 86,56; H 5,96). Ultraviolet ($CHCl_3$), $\lambda_{max} = 288$ nm, $\log \varepsilon = 3,8$). Infrarouge (nujol : ν (O—H) à 3 530 et 3 500 cm^{-1}. Ce diol **8** se cyclise sous l'influence de l'acide paratoluène sulfonique en l'hydrocarbure violet **9** ([3]) décrit par Ch. Dufraisse, A. Etienne et J. Jolly ([10]).

(*) Séance du 12 juin 1972.

([1]) (*a*) Ch. Dufraisse et M. Loury, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1673; (*b*) M. Loury, *Annales*, 10, 1955, p. 815.

([2]) L. Lepage-Lomme et Y. Lepage, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 2205.

([3]) Identifié avec un échantillon fourni par M. le Professeur Rigaudy par le point de fusion du mélange et par les spectres ultraviolet-visible.

([4]) H. A. Staab et H. A. Kurmeier, *Chem. Ber.*, 101, 1968, p. 2697.

([5]) C. K. Bradsher, *J. Amer. chem. Soc.*, 62, 1940, p. 486.

([6]) J. Perronnet, *Annales*, 1959, p. 386.

([7]) S. C. Dickerman, D. de Souza et P. Wolf, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 1981.

([8]) D. Villessot et Y. Lepage, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 85.

([9]) E. Étienne, *Annales*, 1946, p. 92.

([10]) Ch. Dufraisse, A. Étienne et J. Jolly, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2017.

([11]) Le spectre RMN [dans $CDCl_3$, $\delta_{HMDS} = 0$] et son interprétation sont dus à M. le Professeur Basselier.

([12]) Les analyses ont été réalisées par M. Dorme et ses collaborateurs (Université de Paris VI) et par M. Léger (Laboratoire R. Bellon).

([13]) Les spectres infrarouge et ultraviolet sont enregistrés sur appareil « Perkin-Elmer » 337 et 137 U. V.

U. E. R. des Sciences exactes
et naturelles,
Laboratoire de Chimie organique A,
123, rue Albert-Thomas,
87100 Limoges,
Haute-Vienne.

FIN DU TOME DEUX CENT SOIXANTE-QUATORZIÈME.

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

TABLES DU TOME 274

JANVIER-JUIN 1972

SÉRIE C. — SCIENCES CHIMIQUES

I. — PARTIE SCIENTIFIQUE

Pages

CHIMIE PHYSIQUE

Chimie physique

— Sur les produits de la décomposition thermique du dirhénium décacarbonyle; par MM. *Paul Lemoine*, *Jean Brenet* et *Maurice Gross* 1
— Sur la non-stœchiométrie et la stabilité des alumines β et β″; par M. *Yves Le Cars*, Mlle *Jeanine Théry* et M. *Robert Collongues*. 4
— Sur la structure et la stabilité des phases intermédiaires du système HfO_2-SrO; par M. *Claude Delamarre* et Mme *Monique Perez y Jorba* 8
— Détermination des constantes d'ionisation de la tétrahydroxyquinone par potentiométrie; par MM. *Gérard Molle* et *Jean-Claude Fenyo* 11
— Intervention de la dimérisation dans l'adsorption de monoxyde d'azote sur nitrure de bore; par MM. *Marc Mateckl*, *André Thomy* et *Xavier Duval* 15
— Étude thermodynamique du système fondu nitrate d'argent-sulfate de potassium; par Mlles *Catherine Vallet* et *Marie-Louise Saboungi* 19
— Polymorphisme des composés Ln_3NbO_7. Étude d'un second type structural observé pour Ln = Sm, Eu, Gd; par M. *Gilbert Tilloca* et Mme *Monique Perez y Jorba* 93
— Étude de l'arrêt cinétique observé avant la décomposition complète d'échantillons d'hydroxyde de cadmium; par M. *Jean-Claude Niepce*, Mme *Ginette Watelle-Marion* et M. *Christian Clinard* 96
— Sur les moments électriques de quelques phospholes; par MM. *Henri Lumbroso*, *Daniel Marcel Berlin* et *François Mathey* 100

Pages

— Influence de l'interaction vibration-rotation sur le profil des bandes d'absorption infrarouge des molécules diatomiques en solution; par MM. *Michel Perrot*, *Paul-Bernard Caloine* et *Jean Lascombe* 104
— Effets des traitements mécaniques sur la graphitation de quelques carbones durs (étude en microscopie et microdiffraction électroniques): par Mmes *Agnès Oberlin* et *Françoise Rousseaux* 108
— Composés résiduels de pyrocarbone et de brome : « hystérèse » du diamagnétisme et de la résistivité par rapport à la température; par MM. *Jean-Claude Bouillon* et *André Marchand* 112
— Étude des 1-métalli-11-tungstoantimoniate (III) et bismuthate (III). Existence d'un 5-tungsto-2-antimoniate (III); par Mme *Monique Michelon* et M. *Gilbert Hervé* 209
— Influence du solvant sur l'équilibre conformationnel de quelques oxo-2 dioxaphosphorinanes-1.3.2; par MM. *Jean-Pierre Majoral Robert Pujol* et *Jacques Navech* 213
— Écoulement de l'hélium et de l'ammoniac à travers le chromite de magnésium; par Mmes *Danielle Ciosmak-Galland* et *Denise Delafosse* 217
— Influence de l'état de cristallisation sur le comportement dilatométrique des boehmites; par M. *Michel Mural* et Mme *Marlène Charbonnier* 221
— Migrations et changements de phase du brome dans ses composés résiduels avec le carbone; par MM. *André Marchand* et *Jean-Claude Rouillon* 225
— Adsorption en multicouche de mélanges liquides binaires sur un gel de silice; par M. *Louis Robert* 309

Pages

— Influence des sels d'ammonium quaternaires sur la « structure » de l'eau; par M. *Michel Lucas* et Mme *Marie-Madeleine Marciacq-Rousselot*.......... 312
— Influence des ions Na^+ sur le domaine de réduction du sulfolane et du carbonate de propylène; par Mme *Bärbel Gosse*.......... 315
— Déplacements chimiques du ^{13}C en résonance magnétique nucléaire dans la série des cyclopropylidène cycloalcanes; par MM. *Roger Garnier*, *Émile-Jean Vincent* et *Marcel Bertrand*.......... 318
— *Erratums* relatifs à une Note de MM. *Jacques Lapasset* et *Alain Escande*, Structure cristalline et moléculaire de l'acétyl-1 bromo-4 pyrazole (t. 273, 1971, p. 728).......... 433
— Sur la décomposition et la réduction thermiques du perrhénate de nickel; par Mme *Christiane Laragne*, MM. *Kalesory Traore* et *Jean Brenet*.......... 437
— Théorie des vélocimètres et débitmètres électromagnétiques en écoulements diphasiques; par M. *Jean-Michel Fitremann*.......... 440
— Description de la structure cristallographique d'une phase nouvelle ω' (O) observée dans les alliages titane-zirconium-oxygène; par MM. *Michel Déchamps*, *Alain Dubertret* et *Pierre Lehr*.......... 444
— Distinction par spectroscopie Auger entre soufre adsorbé et sulfure à la surface de différents métaux; par M. *Marcel Perdereau* . 448
— Détermination des moments dipolaires dans l'état liquide; par M. *André Weisbecker*.......... 451
— Solutions diluées d'électrolytes dans les solvants mixtes eau-éthanol à 25°. Mesure des conductivités de l'iodure de potassium; par MM. *Gérard Delesalle*, *Jean-Pierre Demey*, *Pierre Devrainne* et *Joseph Heubel*.......... 455
— Id. Mesures de conductivités de l'acétate de sodium; par MM. *Gérard Delesalle*, *Jean-Pierre Demey*, *Pierre Devrainne* et *Joseph Heubel*.......... 665
— Application des spectrométries infrarouge et Raman à l'étude de la solvatation des sels des métaux alcalins par la pyridine : détermination du nombre de solvatation de l'ion Li^+ par la pyridine; par MM. *Jacques Bouvière*, *Bernard Dimon*, *Bernard Brun* et *Jean Salvinien*.......... 458
— Sur les moments électriques de quelques acylpyrroles; par MM. *Daniel Marcel Berlin*, *Michel Farnier* et *Henri Lumbroso*... 462, 1875
— Étude par effet Mössbauer des formes hautes et basses températures des oxydes Li_5FeO_4 et $Li_5Fe_xAl_{1-x}O_4$; par MM. *Christian Le Corre*, *Alain Malve*, *Charles Gleitzer* et *Jacques Foct*.......... 466
— Mesure des tensions et entropies superficielles de cuivre, de l'argent et du plomb liquide par la méthode de la goutte posée sur support de graphite; par MM. *Jean-Charles Joud*, *Nicolas Eustathopoulos* et *Pierre Desré*.......... 549
— Le système binaire eau-dihydrofuranne-2.5; par M. *Jean-Claude Rosso* et Mme *Luce Carbonnel*.......... 553
— Influence de la stéréorégularité des oligopeptides activés sur les propriétés des copolypeptides ordonnés qui résultent de leur polycondensation; par Mme *Édith Dellacherie*, MM. *Patrick Hubert* et *Jean Néel*.......... 556
— Influence de la tacticité des chaînes de polystyrène sur l'anisotropie optique moléculaire; par MM. *Georges Fourche*, Mlle *Marie-Thérèse Jacq* et M. *Alain Lety*.......... 559
— L'état moléculaire de l'eau; par M. *Jacques Duclaux*.......... 737
— Action des ultrasons sur les solutions aqueuses de rouge d'alizarine S; par M. *René Thomas* et Mlle *Eisa Simon*.......... 741
— Estimation de l'enthalpie libre de formation des composés de formule X—CO—Y; par MM. *Gérard Barrai* et *Jean-Claude Sohm*... 745
— Influence du milieu et des substituants sur quelques substitutions nucléophiles de l'aniline; par MM. *Joël Lelièvre*, *Pierre Letellier* et *René Gaboriaud*.......... 748
— Influence de la dispersion axiale dans une colonne adsorbante; par MM. *Patrick Ozil*, *Jean-Louis Ginoux* et *Lucien Bonnetain*.......... 752
— Combustion d'une sphère d'aluminium et identification des phases finales; par MM. *Robert Bouriannes*, *Antoine Hardy* et *Numa Manson*.......... 817
— Étude chimicophysique de l'acétylation de l'anisole catalysée par l'iode; par MM. *Patrick Nerisson* et *Bruno Wojtkowiak*.......... 821
— Réactions d'échange entre certains sels de cuivre (II) et l'anhydride acétique; par MM. *Gérard Barrai* et *Jean-Claude Sohm*.......... 909
— Étude spectrophotométrique et dichroïsme circulaire de quelques complexes tartriques actifs d'ions de transition bivalents (variation du pH des solutions); par Mlle *Anna Carillo*, MM. *Pierre Vicies* et *Alain Bonniol*.......... 912
— Grandeurs thermodynamiques relatives à la fusion de l'azoture d'hydrazinium N_5H_5; par MM. *Louis Abello* et *Florin Margineanu*.......... 916
— Étude par spectroscopie infrarouge de l'influence de l'addition de sels d'ammonium quaternaires à l'eau à différentes températures; par Mlle *Anne de Trobriand*, M. *Maurice Ceccaldi*, Mlle *Monique Henry*, Mme *Marie-Madeleine Marciacq-Rousselot* et M. *Michel Lucas*.......... 919
— Relaxation diélectrique de quelques alcools normaux en solution, à la fréquence de 35 GHz; par MM. *Jean Sabench*, *Georges Loyer* et *Jean F. Regnier*.......... 923
— Détermination expérimentale du coefficient d'autodiffusion du tellure liquide et de sa variation avec la température; par MM. *David Kurlat*, *Claude Potard*, *Pierre Hicter* et *Étienne Bonnier*.......... 1009
— Sulfuration du chlorure cuivreux par l'hydrogène sulfuré; par Mme *Michelle Cadoret*, MM. *René Auby* et *Jacques Vignal*.......... 1013
— Sur une régulation à écart proportionnel de l'oxygénation ou de l'hydrogénation électrolytique d'un gaz; par MM. *Jean-Jacques Oehlig*, *Alain Jamet* et *Alain Duquesnoy*.......... 1021
— Étude de l'adsorption du bromure de hexadécyltriméthylammonium marqué au ^{14}C à la surface de ses solutions et à la surface de la silice démouillée par celles-ci; par M. *J. E. Proust* et Mme *Lisbeth Ter-Minassian-Saraga*. 1105
— Le système binaire eau-oxyde de triméthylène; par M. *Jean-Claude Rosso* et Mme *Luce Carbonnel*.......... 1108
— Sur les moments électriques de divers acylfurannes; par M. *Daniel Marcel Berlin*, Mmes

Pages

Colette Chalain - Cathaud et *Marie - Claude Fournié-Zaluski* 1112

— Les fréquences de vibration métal-halogène dans les complexes tétramminés et diéthylénediamines du cobalt; par Mme *Geneviève Chottard* 1116

— Influence des jets moléculaires de haute énergie sur un corps pur ou un mélange en phase gazeuse; par M. *F. Marcel Devienne*... 1120

— Sur le dépouillement automatique des diagrammes de diffraction X obtenus par la méthode des poudres; par MM. *Michel Prost* et *Bernard Mentzen* 1123

— Étude par conductimétrie et densitométrie de solutions de tétraphénylborure de potassium dans le tétrahydrofuranne en présence d'hexaméthylphosphotriamide; par Mme *Jeanne François* et M. *Émile Franta* 1237

— Fonctions d'autocorrélation du moment dipolaire du rotateur libre. Applications aux molécules d'haloformes; par MM. *Mauro Cattani*, *Nguyen-Van-Thanh* et Mme *Inga Rossi-Sonnichsen* 1241

— De l'existence d'un cycle limite dans l'évolution des systèmes chimiques ouverts; par M. *Patrick Hanusse* 1245

— Étude, par spectrométrie de vibration, de l'influence des sels sur la structure du N, N-diméthylacétamide liquide : interactions dipôle-dipôle et ions-dipôle; par Mme *Marie-Hélène Baron*, M. *Jacques Corset*, Mlles *Christiane de Lozé* et *Marie-Louise Josien*... 1321

— Échanges isotopiques produits par un jet moléculaire de haute énergie. Utilisation en spectroscopie de masse; par M. *F. Marcel Devienne* 1325

— Relation entre la capacité calorifique des solutés dans l'eau et leur influence sur la structure de celle-ci; par M. *Michel Lucas* et Mlle *Anne de Trobriand* 1361

— Étude électrochimique de la solubilité du chlorure d'argent dans les nitrates de lithium et de sodium fondus et leurs mélanges; par M. *Jean-Baptiste Lesourd* et Mlle *Catherine Vallet* 1364

— Étude structurale du diformiate d'uranyle monohydraté par diffraction des rayons X; par MM. *Bernard Claudel*, *Bernard Mentzen*, *Alain Navarro* et *Jean-Pierre Puaux* 1417

— Détermination des coefficients d'interdiffusion dans les alliages liquides SnAg et SnSb; par MM. *Claude Potard*, *André Teillier* et *Pierre Desré* 1473

— Adsorption des paraffines normales liquides en multicouche quasi cristalline sur un carbone graphitisé; par M. *Louis Robert* 1477

— Interactions moléculaires orientées entre alcanes normaux et cyclanes; par MM. *Bernard Lemaire*, *Georges Fourche* et *Pierre Bothorel*. 1481

— Analyse conformationnelle des chaînes aliphatiques de lécithines synthétiques en couches bimoléculaires; par MM. *Pierre Bothorel*, *Claude Lussan*, *Bernard Lemaire* et *Jacques Belle* 1541

— Contribution à l'étude des spectres de vibrations et des spectres électroniques de trois dibenzanthracènes; par Mme *Odette Périn-Roussel*, MM. *Pierre Jacquignon*, *Bernard Saperas* et *Pierre Viallet* 1593

— Analyse des effets du milieu sur la réaction chimique. Étude cinétique d'une réaction ion-molécule; par MM. *Christian Duhayon* et *Daniel Decroocq* 1597

— Conductivité électrique des lames minces de nickel-bore obtenues par oxydoréduction en phase liquide; par M. *Jean Fléchon* et Mme *France-Anne Kuhnast*. 1601

— Étude d'un catalyseur de décomposition de l'hydrazine par spectroscopie de photoélectrons; par Mme *Jacqueline Escard*, MM. *Christian Leclère* et *Jean-Pierre Contour*... 1645

— Étude du manganèse chloroplastique par résonance paramagnétique électronique; par MM. *Jacques Joyard* et *Daniel Chevallier* 1649

— Sur une structure d'états stationnaires multiples; par M. *Christian Vidal* 1713

— Détermination du facteur de corrélation des liquides faiblement polaires; par M. *André Weisbecker* 1753

— Corrélation entre l'activité de l'eau dans les solutions aqueuses de sels d'ammonium quaternaires et l'effet de ceux-ci sur la structure de l'eau; par M. *Michel Lucas* et Mlle *Anne de Trobriand* 1757

— La diffusion chimique dans le système titane-aluminium; par M. *Jean Poulquen*, Mlle *Suzanne Offret* et M. *Jacques de Fouquet*. 1760

— Application de la méthode des thermocourants de dépolarisation à l'étude de la silice; par Mmes *Françoise Ehrburger*, *Christiane Winter* et M. *Jean-Baptiste Donnet*. 1764

— Détermination de la vitesse du son dans les sulfates de lithium et de potassium liquides; par MM. *Lucien Denielou*, *Jean-Pierre Petitet* et *Christophe Tequi* 1865

— Le système binaire eau-oxyde de propylène; par M. *Jean-Claude Rosso* et Mme *Luce Carbonnel* 1868

— Spectrométrie de masse. Étude de la fragmentation des bis-alkylthio-3.5 cyano-4 isothiazoles; par MM. *Jacques Julien*, *Jean-Claude Poite*, *Gérard Salmona* et *Émile-Jean Vincent* 1871

— Diffusion de l'oxygène sous irradiation neutronique; par Mlle *Michèle Boissier*, MM. *Émile Ligeon* et *Jean Toussel* 1876

— Proposition d'une nouvelle méthode d'identification et de détermination de la stabilité de complexes présents dans des mélanges de sels fondus, par spectrophotométrie d'absorption; par Mme *Helena Bastos*, MM. *André Fontana* et *René Winand* 1961

— Sur des phases $M_xMo_3Se_4$ (M = élément métallique) admettant Mo_3Se_4 comme structure d'accueil; par MM. *Marcel Sergent* et *Roger Chevrel* 1965

— Influence de l'épaisseur d'un cristal de krypton solidifié, sur ses paramètres de sublimation; par MM. *Robert Nuvolone* et *Claude Boiziau* 2029

— Mesure de coefficients de diffusion gazeuse dans l'hélium de composés en séries homologues. Étude de la fonction de température de *n* alcanes et de *n* alcanoates de méthyle; par Mlle *Colette Vandensleendam* et M. *Salomon Piekarski* 2032

— Corrélation entre les énergies de liaison de cœur N_{1s} et les distributions de charges dans quelques sels quaternaires; par MM. *Yves*

Pages

Ferré, *Robert Faure* et *Émile-Jean Vincent*... 2035

— Influence de l'orientation cristalline sur l'enthalpie d'adsorption de l'hydrogène sur le nickel aux faibles taux de recouvrement; par MM. *Jean Lapujoulade* et *Kenneth Stephen Neil*.......................... 2125

— Étude d'un complexe de l'antimoine pentavalent avec le tartrate, formé en milieu neutre; par MM. *Jacques Mazières* et *Jean Lefebvre*.......................... 2129

— Diffusion en surface de l'argent sur des plans singuliers et secondaires du cuivre; par MM. *Claude A. Roulet* et *Jean-Pierre Borel*... 2133

Cinétique chimique

— Complexes de Meisenheimer du dinitro-2.6 trifluorométhylsulfonyl-4 anisole; par MM. *François Millot*, *Jean Morel* et *François Terrier*.......................... 23

— *Erratums*.......................... 435

— Cinétique de la décomposition du méthane sur un filament de carbone porté à très hautes températures; par MM. *André Wehrer*, *Xavier Duval* et *Pierre Wehrer*.................. 229

— Influence complexe de H_2S sur la pyrolyse homogène du butane normal; par MM. *Jean-François Large*, *René Martin* et *Michel Niclause*.......................... 322

— Courbe de fusion du nitrate de sodium entre 40 et 80 kbar; par MM. *Jean-Pierre Bastide*, *Eliezer Rapoport* et Mme *Christiane Loriers-Susse*.......................... 562

— Sur la formation de chlorure de tertiobutyle lors de l'étude de la pyrolyse du néopentane accélérée par HCl; par MM. *Jean Muller*, *Jean-Claude André*, *François Baronnet* et *Michel Niclause*.......................... 566

— Mécanisme de formation de particules de noir de carbone par craquage thermique du benzène. Influence des paramètres de la réaction sur le nombre de particules formées; par MM. *Gilles Prado* et *Jacques Lahaye*...... 569

— Id. par décomposition thermique du benzène. Influence des paramètres de la réaction sur la taille des particules formées; par MM. *Gilles Prado* et *Jacques Lahaye*.................. 1880

— Réduction de l'oxyde de nickel par l'hydrogène. Effet promoteur exercé par une réduction limitée préalable par le n-butane; par MM. *Roger Frety*, *Henri Charcosset*, *Pierre Turlier* et *Yves Trambouze*.................. 571

— Influence du propène et de l'isobutène sur la décomposition thermique de l'isobutane vers 500°C; par MM. *Jacques-Antoine Rondeau*, *François Baronnet* et *Michel Nichlause*.... 668

— Mécanisme de résorption du métal par les processus d'annihilation des lacunes dans les réactions d'oxydation ou de sulfuration des métaux et relation avec l'effet Kirkendall; par MM. *Pierre Barret*, *Jean-Claude Colson* et *Michel Lambertin*.................. 927

— Sur l'émission lumineuse accompagnant la réaction lente d'oxydation du méthane à haute température; par MM. *Michel Cathonnet* et *Henri James*.................. 1126

— Bromation des alcènes : nouvel effet cinétique de bromure constaté dans le cas du tritertiobutyléthylène; par M. *Jacques-Émile Dubois* et Mme *May Loizos*.................. 1130

— Sur le mécanisme de combustion de l'oxyde de carbone à hautes pressions; par Mme *Françoise Gaillard-Cusin* et M. *Henri James*... 1248

— Étude de l'aromatisation au cours de la carbonisation du chlorure de polyvinylidène; par M. *Guy Hestin* et Mme *Marthe Bastick*... 1605

— Mobilité atomique des atomes dans le plan de Kirkendall des couples de diffusion chimique Fe/Ti et Fe/Ni; par M. *Jean Pouliquen*, Mlle *Suzanne Offret* et M. *Jacques de Fouquet*.................. 1653

— Influence de l'éthylène sur la pyrolyse de l'isobutane vers 500°C; par MM. *Jacques Antoine Rondeau*, *François Baronnet* et *Michel Niclause*.................. 1717

— Étude cinétique et morphologique de la sulfuration de la chalcosine en covellite; par MM. *Guy Pawlowski*, *Jean-Claude Colson* et *Pierre Barret*.................. 1768

— Influence accélératrice de ClH sur la pyrolyse du néopentane à 480°C; par MM. *Jean Muller*, *François Baronnet* et *Michel Niclause*....... 1772

— Processus d'annihilation des lacunes dans les réactions d'oxydation des métaux par les gaz; par MM. *Michel Soustelle* et *René Lalauze*. 1972

— Étude cinétique d'une chimiluminescence de la réaction de H (^2S) sur BCl_3; par M. *Bernard Vidal*, Mlle *Odile Dessaux* et M. *Pierre Goudmand*.................. 1975

— Influence de la pression sur le mécanisme d'oxydation du fer par l'oxygène à température élevée; par MM. *Gilbert Goursat*, *Pierre Raynaud* et *Michel Billy*.................. 2039

— Décomposition thermique du propyne entre 700 et 1000°C; par MM. *Jean-Claude Legrand* et *Jean Tardieu de Maleissye*............ 2042

Catalyse. — Utilisation d'un modèle pour simuler la désorption de la surface d'un oxyde métallique; par MM. *Yves Kodratoff* et *Jean Demarquay*.................. 326

— Étude du dépôt de palladium sur silice et caractérisation de la dispersion; par MM. *Bernard Sananos*, *Pierre Boutry* et *Roger Montarnal*.................. 575

— Sur la détermination des chaleurs d'adsorption de l'oxygène sur les oxydes métalliques par la méthode de l'isochore; par MM. *Jean-Eugène Germain* et *Jean-Pierre Joly*.......... 824

— Stabilité de la texture de zéolithes X et Y désaluminées ou non; par M. *Baik-Hyon Ha*, Mlle *Denise Barthomeuf* et M. *Yves Trambouze*. 1017

— Stéréospécificité de l'isomérisation des hydrocarbures éthyléniques par les catalyseurs acides; par MM. *Michel Guisnet*, *Mansour Mandachirou*, *Guy Perot* et *Raymond Maurel*. 2137

Physique des surfaces. — Étude par spectrographie infrarouge des interactions entre les bases de Lewis et l'oxyde de carbone chimisorbés sur le platine; par MM. *René Queau* et *René Poilblanc*.................. 337

— Adsorption en solution aqueuse des ions cadmium sur les faces (100) et (111) des cristaux de NaCl; par MM. *Roland Boistelle*, *Michel Mathieu* et *Blaise Simon*........... 473

— Étude spectrographique de l'émission de fils explosés sous différentes pressions; par MM. *Claude Triché* et *Germain Pérarnau*... 1025

Pages

Thermochimie

CHIMIE DES HAUTES TEMPÉRATURES. — Dépôts chimiques, en phase gazeuse, de borures de niobium et de tantale; par MM. *Benigno Armas* et *Félix Trombe* 1134

Électrochimie

— Chronoampérométrie à variation linéaire de potentiel : transfert électronique irréversible conduisant à la formation d'un film superficiel soluble chimiquement; par Mme *Anne-Marie Baticle*, MM. *René Rudelle*, *Daniel Schuhmann*, *Pierre Vennereau* et *Jacques Vernières* 27

— Id. : effets des isothermes d'adsorption sur la formation d'un film superficiel soluble chimiquement; par Mme *Anne-Marie Baticle*, MM. *Philippe Lemasson*, *René Rudelle*, *Pierre Vennereau* et *Jacques Vernières* 579

— Sur la signification d'une correction totale de chute ohmique dans les mesures potentiostatiques en présence d'un terme de réaction faradique. Cas d'une tension de consigne sinusoïdale; par MM. *Cai C. Herrmann*, *Claude Lamy* et *Pierre Malaterre* 31

— Modes d'activation de la réaction anodique de l'hydrogène sur électrode de palladium hydrogéné; par M. *Jean-Pierre Chevillot*, Mme *Charlotte Hinnen*, MM. *Claude Koehler* et *Alain Rousseau* 116

— Méthode d'étalonnage d'une pile à électrode en verre pour l'exploitation statistique des titrages; par MM. *Claude Rossi* et *Serge Combet* 120

— Dissolution non uniforme d'une anode de fer en milieu sulfurique, au cours de la transition entre état actif et état passif; par MM. *Claude Gabrielli*, *Michel Keddam*, *Jean-Claude Lestrade* et *Hisasi Takenouti* 123

— Polarisation d'électrodes soumises à une tension continue dans un liquide isolant humide; par MM. *Robert Guizonnier* et *Ariel Valdenegro* 126

— Cinétique de réduction de l'hydrogène sur une électrode présentant une transformation ordre-désordre; par MM. *Maurice Bonnemay*, *Guy Bronoël*, *Jacques Fauconnier* et Mme *Georgette Picq* 233

— Étude de la variation de la tension interfaciale mercure-solution avec la température; par M. *Pierre Vanel* 237

— Analyse spectrométrique de la lumière émise à l'anode pendant l'effet d'anode au cours de l'électrolyse de certaines solutions aqueuses d'électrolytes; par MM. *Pierre Mergault*, *Jean-Claude Valognes*, Mme *Jocelyne Garbarz-Olivier* et M. *Christian Guilpin* 241

— Étude de la réduction électrochimique de quelques furo-(2.3-*d*) pyridazines; par M. *Alain Daver* 244

— Contribution à la thermodynamique du système des particules chargées; par M. *Vlačeslav Harff* 329

— Électroréduction des dérivés carbonylés α-insaturés. Comportement, à l'électrode à gouttes, des phénones α-éthyléniques; par Mlle *Marie-Andrée Michel*, MM. *Pierre Martinet*, *Guy Mousset* et *Jacques Simonet* ... 470

— Caractérisation de la couche diélectrique entourant des particules conductrices en suspension dans un électrolyte; par MM. *Pierre Jenin*, *Gérard Siclet*, Mme *Jeannine Lenoir* et M. *Charles Eyraud* 672

— Équation empirique des courbes de tension interfaciale, de charge et de capacité différentielle du mercure polarisé. Solutions N/10 de K_2SO_4 et K_2CO_3. Généralisation de la formule. Solution 10^{-3} N de NaF; par M. *René Grand* et Mlle *Mireille Privat* 756

— Comportement électrochimique d'hydrocarbures polynucléaires dans l'acide sulfurique concentré; par Mme *Denise Bauer* et M. *Manuel Bouchet* 828

— Influence du pH sur le chargement cathodique en hydrogène du fer et des aciers; par MM. *Jacques Galland*, *Jacques Chêne*, *Pierre Azou* et *Paul Bastien* 931

— Modifications microgéométriques de surfaces monocristallines d'or et d'argent au contact de solutions aqueuses; par Mlles *Micheline Sotto*, *Antoinette Hamelin* et M. *Georges Valette* 1138

— Complément au diagramme d'équilibre potentiel-pH du magnésium : équilibres faisant intervenir les ions hydrures H^-; par M. *Georges Gabriel Perrault* 1142

— Étude d'un système électrochimique lent par une méthode intensiostatique d'échelons de courant : Cas d'une cathode d'étain en milieu stanneux acide; par M. *Alain Jeanne* et Mme *Denise Laforgue-Kantzer* 1328

— Étude de l'action de la lumière sur une cathode d'étain en milieu stanneux acide; par M. *Alain Jeanne* et Mme *Denise Laforgue-Kantzer* 1367

— Étude de l'influence des prétraitements électrochimiques sur les propriétés d'une électrode de platine en milieu H_2SO_4, N; par Mme *Éliane Momot* et M. *Guy Bronoël* 1485

— Chronopotentiométrie à l'interface membrane liquide-solution aqueuse; par MM. *Claude Gavach* et *François Henry* 1545

— Étude magnéto-thermoélectrique des solutions aqueuses d'électrolytes; par MM. *Alain Olivier*, *Emmanuel Tronel-Peyroz* et Mme *Denise Laforgue-Kantzer* 1609

— Restructuration et facettage électrochimiques d'électrodes de platine à température ordinaire; par Mme *Félisa Chao*, MM. *Max Costa* et *Abderrahmane Tadjeddine* 1613

— Purification électrolytique de l'argent; par M. *Gérard Mathieu*, Mme *Sylviane Guiot* et M. *Jacques Le Héricy* 1657

— Comparaison entre les potentiels d'électrode dans les conducteurs ioniques solides et liquides; par MM. *Jean Hladik* et *Julien Jaume* 1661

— Étude par une méthode de triple impulsion galvanostatique de la capacité différentielle d'une interface polarisée; par MM. *Jean Amosse*, *Robert Durand*, Mmes *Bernadette Nguyen* et *Marie-Jeanne Barbier* 1720

— Réduction électrochimique des composés oxygénés superficiels d'une électrode d'or monocristalline d'orientation (111) au contact

Pages

de solutions de sulfate de potassium ou d'acide sulfurique; par Mlle *Micheline Sotto*........ 1776

— Étude de l'impédance d'une électrode de zinc en milieu $ZnCl_2$-NH_4Cl; par MM. *Israël Epelboin, Étienne Lejay* et *Robert Wiart*..... 1780

— Quelques effets d'une contrainte électrique variable sur la polarisation de l'interface entre des solutions ioniques non miscibles; par M. *Jean Guastalla* et Mlle *Claire Bertrand*.. 1884

— Sur l'iodonitrométhane, sa réduction et celle du nitrométhane à l'électrode à gouttes de mercure; par Mlle *Suzanne Tribalat* et M. *Marcel Grall*.......................... 1888

— Mesure de la surface électrochimique d'électrodes de graphite; par MM. *Joël Lore, Alain Jardy*, Mlle *Annie Falguières* et M. *Robert Rosset*............................ 1979

— Étude de la couche double électrochimique à l'interphase argent polycristallin-solutions aqueuses de fluorure de sodium. Examen des courbes capacité différentielle-potentiel; par M. *Georges Valette*...................... 2046

— Détermination des limites du domaine d'oxydoréduction en milieu anhydride sulfureux liquide; par MM. *Paul Castellonèse* et *Pierre-Camille Lacaze*.................... 2050

— Sur l'effet magnétoélectrique des solutions alcalines; par MM. *Mahmoud Ammar, Alexandre Laforgue* et Mme *Denise Laforgue-Kantzer*................................ 2140

Photochimie

— Isomérisation photosensibilisée des azobenzènes; par MM. *René Arnaud, Jacques Ronagelle* et *Jacques Lemaire*............. 2144

Spectrochimie

— Spectres d'absorption électronique expérimentale et théorique de l'ion $[Ru^{II}Cl_5NO]^{2-}$; par Mmes *Diana Guenzburger, Ariette Garnier* et M. *Jacques Danon*................... 583

— Id. de l'ion $[Ru^{II}(NH_3)_5NO]^{3+}$; par Mmes *Diana Guenzburger, Ariette Garnier* et M. *Jacques Danon*.................... 1252

— Spectre d'absorption du monoiodure de germanium au-dessous de 2 500 Å; par MM. *André Chatalic, Diodoro Iacocca* et *Guy Pannetier*................................ 1784

— Id. du monoiodure d'étain entre 2 300 et 2 600 Å; par MM. *Diodoro Iacocca, André Chatalic* et *Guy Pannetier*............... 1892

Chromatographie

— Détermination des isothermes d'adsorption par chromatographie. Élimination des fronts raides; par Mme *Marthe Bastick*, MM. *Daniel Duprez, Jean-Marie Perrot* et *Michel Roques*. 248

— Variation des grandeurs thermodynamiques de solution des alcanes normaux dans le squalane, en fonction de la température et de leur nombre d'atomes de carbone; par MM. *Moulay-Hassane Guermouche* et *Jean-Maurice Vergnaud*............................. 1724

— Méthode couplant l'inversion du sens du gaz et la programmation de température durant l'inversion; par MM. *Khelifa Abdeddaim* et *Jean-Maurice Vergnaud*............. 1896

Pages

Polarographie

— Comportement polarographique de l'éthyltrichlorogermane; par M. *Jean-Pierre Colliard* et Mlle *Marguerite Devaud*............... 333

— Réduction polarographique de naphtyridines; par MM. *Étienne Laviron* et *Loïc Roullier*.. 1489

Métallographie

— Observation par microscopie électronique en transmission de joints de grains dans des bicristaux orientés d'aluminium après fluage intergranulaire; par MM. *Patrick Lagarde, Michel Biscondi* et *Jacques Lévy*........... 129

— Influence de l'addition de faibles quantités de carbone dans le fer de haute pureté sur sa perméabilité à l'hydrogène cathodique; par M. *Jean-Louis Dillard* et Mme *Simone Talbot-Besnard*.. 132

— Étude de la fragilisation de structures mixtes austéno-martensitiques; influence du traitement thermomécanique; par Mme *Ludmilla Hyspeckd*, MM. *Jacques Galland, Aziz Abdelhadi, Pierre Azou* et *Paul Bastien*............... 341

— Influence des éléments d'addition sur la corrosion sous tension et les structures d'écrouissage des aciers inoxydables; par Mme *Danièle Colin*, MM. *Manuel da Cunha Belo* et *Jean Montuelle*.............................. 477

— Sur la nature de divers types de défauts observés dans des monocristaux d'alliages Fe-Al ordonnés de type $L2_0$; par MM. *Jacques Lévy* et *Jean Rieu*............. 836

— Sur la précipitation intergranulaire des sulfures dans des alliages fer-soufre de haute pureté au cours d'un revenu isotherme; par MM. *Thadée Wyjadlowski, Jean-Yves Boos* et *Claude Goux*............................. 936

— Étude de l'action des sulfures sur la corrosion par piqûres des aciers inoxydables, à l'aide d'alliages de pureté élevée; par MM. *Bernard Rondot, Manuel da Cunha Belo* et *Jean Montuelle* 1028

— Contribution à l'étude métallographique des premiers stades de l'oxydation du hafnium; par MM. *Bernard Pieraggi* et *Francis Dabosi*.. 1256

— Influence d'une déformation plastique sur l'évolution structurale de l'alliage TiNi à 54 % en poids de nickel; par MM. *Claude Texier, Georges Cizeron* et *Paul Lacombe*.......... 1332

— Influence de la teneur en fer et du niveau de contrainte sur la corrosion feuilletante des tôles en alliage A-Z 5 G; par Mme *Françoise Gaillard* et M. *Ernest Rideau*............. 1420

— Mise en évidence par autoradiographie à haute résolution de l'interaction hydrogène-dislocation dans le fer; par MM. *Jean-Pierre Laurent, Gilles Lapasset, Marc Aucouturier* et *Paul Lacombe*.............................. 1549

— Étude des films de passivation formés sur les aciers inoxydables dans les solutions de chlorure de magnésium; par MM. *Manuel Da Cunha Belo, Gilles Revel* et Mme *Danièle Colin*. 1900

PHYSIQUE DES MÉTAUX. — Influence du carbone sur le frottement intérieur d'un alliage fer-nickel à basse température; par M. *Élie Conophagos*, Mme *Ludmila Hyspeckd*, MM.

Pages

Jacques Plusquellec, Pierre Azou et *Paul Bastien*.................................. 35
— Pic de frottement intérieur dans une martensite récemment trempée obtenue à partir d'un alliage fer-nickel-carbone; par M. *Élie Conophagos*, Mme *Ludmila Hyspeckd*, MM. *Jacques Plusquellec, Pierre Azou* et *Paul Bastien*.................................. 480
— Variations de frottement intérieur de fers de différentes origines en fonction d'un champ magnétique alternatif en phase avec la contrainte; par M. *Jacques Degauque*....... 486
— Détermination des coefficients d'hétérodiffusion à dilution infinie de l'étain dans le fer α; par MM. *Daniel Treheux, Daniel Marchive, Jacques Delagrange* et *Pierre Guiraldenq*.... 1260
— Influence de l'oxydation thermique de l'aluminium sur le frottement lubrifié de l'acier contre l'aluminium; par MM. *Jean Blouet* et *Bobert Courtel*.......................... 1903
— Sur le sens physique de la méthode d'appréciation quantitative de l'anisotropie plastique; par MM. *Wojciech Truszkowski* et *Jan Jarominek*............................. 2053
— Recherches sur le mécanisme de formation de la texture de laminage dans l'argent polycristallin; par MM. *Wojciech Truszkowski* et *Janusz Król*......................... 2148

Thermodynamique métallurgique. — Densité du bismuth et des alliages bismuth-zinc à l'état liquide; par MM. *Philippe Bedon* et *Pierre Desré*........................... 40
— Estimation du diagramme de phases du système Nb-W; par Mme *Colette Allibert* et M. *Jean Driole*.......................... 490
— Calcul des volumes de mélange de certains alliages liquides binaires dilués, base sur un modèle en électrons libres; par Mme *Bégina Martin-Garin*, MM. *Philippe Bedon* et *Pierre Desré*.................................. 676
— Mesures calorimétriques de la chaleur de dissolution du gadolinium dans l'étain. Détermination de l'enthalpie de formation du composé défini $GdSn_3$; par M. *Abderrahman Bacha*, Mmes *Catherine Chatillon-Colinet, Annick Percheron* et M. *Jean-Claude Mathieu*....... 680

Métallurgie. — Étude au microscope électronique des domaines magnétiques dans le cobalt et la cémentite. Influence de l'épaisseur de la lame mince et de la température; par MM. *Bernard Schmitt* et *Michel Gantois*. 347
— Fissuration sous contraintes en milieu nitrate d'un alliage fer-azote : sur l'influence des contraintes et du vieillissement; par MM. *Henri Mazille* et *Gilbert Monnler*.......... 760
— Rôle de l'évaporation, de la diffusion superficielle et de l'oxydation dans le phénomène d'électromigration de joints de grains de type quelconque dans les bicristaux d'aluminium (99,995 %); par MM. *Gérard Lormand* et *Jean-Claude Pieri*............................ 940
— Sur l'étude, par mesure d'amortissement interne, de l'interférence entre recristallisation et transformation allotropique du cobalt; par MM. *Guy Bouquet* et *Bernard Dubois*................................ 1031
— Étude de la cavitation par fluage d'alliages de magnésium à l'aide de mesures de densité; par Mme *Marguerite Henckes-Viatte*, MM. *Francis Dabosi* et *Michel Weisz*........... 1035
— Détermination de l'orientation et du degré de perfection des trichites de cuivre par les diagrammes de Kossel; par MM. *Roger Coztc, Nguyen Man Hoat* et Mlle *Suzanne Offret*.... 1423
— Sur l'étude, au microscope électronique, de la structure de fins précipités dans un acier austénitique au vanadium et à l'azote; par MM. *Ngo Van Bay, René Borrelly* et *Émile Pernoux*.................................. 1552
— Mécanismes de la prise de contact avec l'eau pure d'une éprouvette de trempe portée à haute température; par MM. *François Moreaux* et *Gérard Beck*.......................... 1788
— Détermination de l'énergie d'activation d'électrodiffusion de la sous-structure de polygonisation du ferrosilicium à 3,1 % de silicium par utilisation de la méthode de Berg-Barrett appliquée dans l'intervalle de température : 410-820°C; par MM. *Ahmed Niazi, Jean-Claude Pieri* et *Roger Jouty*..................... 1983

Métallurgie physique. — Sur l'élimination des défauts créés dans un zirconium de type Van Arkel, par écrouissage à 78 K; par M. *Pierre Vialaret* et Mme *Colette Dimitrov*...... 136
— Étude par autoradiographie à haut pouvoir de résolution du rôle de l'hydrogène dans le mécanisme de fissuration en eau salée d'un alliage de titane (TA 6 V); par MM. *Alain Vassel, Gilles Lapasset* et *Marc Aucouturier*.. 494
— Étude micrographique de la taille des dendrites de Al et Al_2Cu à leur naissance dans un liquide de composition voisine de l'eutectique; par MM. *Georges Pflieger* et *Francis Durand*. 839

Physique macromoléculaire

Chimie macromoléculaire. — Synthèse et polymérisation des diméthacrylates et dihydroxybiphényle; par MM. *Christian Pinazzl, Hermann Hämmerer, Volker Steiner, Dominique Durand* et *Henri Gueniffey*.......... 44
— Polymérisation de méthyl-1 bicyclo-[n.1.0] alcanes à grand cycle; par MM. *Christian Pinazzl, Jean-Claude Brosse, Jean Brossas* et *Alain Pleurdeau*...................... 140
— Synthèse de dérivés cellulosiques réticulés par quelques N, N'-diméthyl-bis (époxy-2,3 propyl) polyméthylènediamines; par MM. *Claude M. Bruneau* et *James Lesec*......... 143
— Synthèse récurrente de molécules modèles 1.4-polybutadiéniques; par M. *Christian Pinazzl* et Mlle *Danièle Reix*............. 252
— Étude de la solubilité de la polyvinylpyrrolidone dans des mélanges binaires halogénoforme-alcools; par Mme *Chantai Lety-Sistel*, MM. *Bernard Sébille, Roland Audebert* et *Claude Quivoron*................. 256
— Synthèse et polymérisation de quelques structures macrocycliques; par MM. *Christian Pinazzl, Alain Pleurdeau* et *Jean-Paul Villetie*................................ 350
— Dimères anioniques de l'isoprène et du butadiène; intermédiaires dans la synthèse de molécules modèles; par MM. *Christian-Pierre Pinazzl, Jean Brossas*, Mme *Françoise Clouel* et Mlle *Danièle Reyx*.............. 502
— Détermination du point de transition vitreuse d'un polymère par étude de rétention de

Pages

vapeurs; par MM. *Kamal Aleya, Bernard Chabert, Jacques Chauchard* et *Georges Edel*.. 506

— Sulfonation de molécules modèles des *cis*-1-4-polyisoprènes; par MM. *Pierre François Casals, Jacques Francalx* et *Christian-Pierre Pinazzi*........................ 591

— Sur la mise au point d'un mode opératoire permettant d'obtenir des terpolymères acryliques échangeurs d'ions; par MM. *François Henry* et *Henri Julien*................... 684

— Polymérisation de monomères complexés. Influence du solvant sur la copolymérisation alternée de styrène et d'acrylonitrile; par MM. *Bernard Cercial, Dominique Moutin* et *Gérard Riess*........................ 688

— Modifications chimiques sur des modèles des *cis*-1.4 polyisoprènes : synthèse de sulfures de dialkyle et étude de la formation de ponts monosulfure; par MM. *Pierre-François Casals* et *Jacques Francaix*........................ 1039

— Préparation d'un oligomère « vivant » de l'α-méthylstyrène en présence de baryum; par Mme *Lydia Chrisimann-Lamande*, MM. *Richard Nuffer* et *Bernard François*................ 1145

— Polymérisation cationique des diméthyl-1.1 et diméthyl-2 3 indènes; par MM. *Alain-Georges Heilbrunn* et *Ernest Maréchal*...... 1149

— Aspect de la dégradation de films de caoutchouc chloré par la lumière ultraviolette solaire, en présence d'oxygène atmosphérique; par MM. *Henri Vaioi* et *Claude Moré*....... 1152

— Étude de l'influence de la benzoquinone sur la copolymérisation du styrène et du méthacrylate de méthyle amorcée par le calcium; par MM. *Claude Mathis* et *Bernard François*.............................. 1263

— Préparation et stabilité du carbanion polybutadiényle associé au cation baryum; par M. *Richard Nuffer*, Mme *Lydia Chrisimann-Lamande* et M. *Bernard François*.......... 1336

— Polymérisation d'hydrocarbures acétyléniques symétriques sur le « bimésitylcobalt »; par MM. *Pierre Maurel* et *Guy Guerch*...... 1340

— Synthèse et caractérisation d'un copolymère greffé cristallisable polyméthacrylate de propyle/polyoxyéthylène; par Mme *Annelle Thierry* et M. *Antoine Skoulios*............ 1426

— Méthode d'élimination rapide des agents alcalins de gonflement des fibres de cellulose; par MM. *Michel Le Gall, Daniel Melmoun* et *André Parisot*........................ 1496

— Procédé d'obtention de celluloses à inclusions organiques; par MM. *Michel Le Gall, Daniel Melmoun* et *André Parisot*......... 1557

— Contribution à l'étude de l'isomérisation *cis-trans* au cours de la polycondensation d'anhydrides maléiques substitués et de diols; par MM. *Jean-Louis Liard, Bruno Jasse* et *Raymond Poisson*........................... 1791

— Polyhydantoïne-amides et polyhydantoïne-esters; par MM. *Robert Salle* et *Bernard Sillion*................................ 1795

— Étude de la télomérisation du styrène et des halogénométhanes par catalyse Redox; par MM. *Yves Pietrasanta* et *Gérard Rigal*....... 2056

— Synthèse et polymérisation de dérivés vinyliques du paracymène; par MM. *Robert Lalande, Jean-Pierre Pillion*, Mmes *Francine Flies* et *Jeanine Roux*.................. 2060

— Synthèse et dimérisation d'isopropénylparacymènes; par MM. *Robert Lalande, Jean-Pierre Pillion*, Mmes *Francine Files* et *Jeanine Roux*................................ 2158

Physicochimie macromoléculaire. — Étude par diffraction des rayons X et par microscopie électronique des structures organisées des copolymères triséquencés polystyrène-polybutadiène-polystyrène; par MM. *André Douy* et *Bernard Gallot*................ 498

— Utilisation d'ions paramagnétiques pour l'étude de la fixation des ions aux polyélectrolytes de synthèse; par MM. *Pierre Spegt* et *Gilbert Weill*.......................... 587

— Étude, par diffusion de la lumière, de la solvatation préférentielle de la polyvinylpyrrolidone dans les mélanges polaires de solvants comportant des donneurs de proton; par MM. *Bernard Chaufer, Bernard Sébille* et *Claude Quivoron*.............................. 764

— Viscosité des solutions très diluées de carboxyméthyl-celluloses en l'absence d'électrolyte neutre; par MM. *Michel Moan* et *Claude Wolff*................................ 1492

— Un effet de mémoire propre à la macromolécule isolée; par MM. *Morand Lambla, Taofiki Aminou, Patrice Le Roy* et *Marc Savelieff*................................ 1555

— Structure cristalline de la polyglycine I; par M. *Bernard Lotz*........................ 1907

— Étude des propriétés d'échange anionique des réticulats cellulose-N, N'-diméthyl-bis (époxy-2, 3 propyl) polyméthylènediamines; par MM. *Claude M. Bruneau, James Lesee* et *Claude Quivoron*........................ 2152

— Détermination des paramètres viscosimétriques du poly(paradiphénylène adipamide) à l'aide des températures de fusion; par MM. *Jean-Claude Bollinger* et *Claude Aubineau*.. 2155

Chimie des complexes. — Comparaison des stabilités des complexes de l'argent avec la pyridine et ses dérivés mono et diméthylsubstitués; par MM. *Étienne M'Foundou, Kouassi Houngbossa* et *Guy Berthon*....... 832

— Comparaison des chaleurs de complexation de l'argent avec la pyridine et ses dérivés monométhylsubstitués; par MM. *Octavian Enea* et *Guy Berthon*.................. 1968

Chimie théorique

— Processus de réorientation par sauts dans des orientations discrètes d'un vecteur attaché à une molécule; par M. *Jean Brondeau*...... 354

— Sur le calcul des déplacements chimiques des protons liés à un système conjugué. Application de la méthode de Hückel autocohérente ω' ω″ β (MHAC ω' ω″ β); par MM. *Abdou Boucekkine* et *José Gayoso*.............. 358

— Contribution au problème de l'autocohérence dans le cadre de Hückel. Description d'une méthode de Hückel autocohérente sans contrainte de spin (MHAC ω, ω″ β-SCS); par M. *José Gayoso*........................ 510

— Sur une propriété des orbitales de Slater; par M. *Bernard Tsapline*.................... 944

— Les valeurs propres des molécules qui possèdent un graphe bipartit; par M. *Dennis H. Rouvray*........................ 1561

— Recherche rapide de la géométrie d'une molécule à l'aide des méthodes LCAO semi-empiriques ne faisant intervenir que des intégrales mono et bicentriques; par MM. *Daniel Rinaldi* et *Jean-Louis Rivail* 1664

CHIMIE QUANTIQUE. — Inclusion d'effets dynamiques dans l'étude des réactions de protonation : cas de la formamide; par M. *Bernard Mély* et Mme *Alberte Pullman* 1371

Chimie générale

— Nouvelle méthode pour l'étude de la combustion des macromolécules. Comparaison du polystyrène pur et du polystyrène ignifugé; par Mlle *Christiane Baillet*, MM. *Lucien Delfosse*, *Stanislas Antonik* et *Michel Lucquin*. 146

— Sur la détermination de la masse molaire d'un humate de sodium monodispersé; par MM. *Jean-Claude Hubler* et *Jean-Michel Bloch* 514

— Sur l'influence du chlorure d'hydrogène sur l'inflammabilité des hydrocarbures sous pression réduite; par MM. *Mohamad Panah*, *Henry Mellottée* et *Ralph Delbourgo* 598

— Étude des espèces du Mo^{V} dans l'acide acétique en milieu basique; par M. *Patrick Mouron* 601

— Étude chromatographique de la réaction mannitol-borax; par Mlle *Yvette Wormser* ... 605

— Réaction mannitol-borax. Étude chromatographique de l'équilibre; par Mlle *Yvette Wormser* 692

— Action de l'oxygène sur le chromite de fer pulvérulent; par M. *Bernard Gillot*, Mme *Denise Delafosse* et Mlle *Florence Ledoux* 768

— Étude spectroscopique de l'inhibition des flammes d'acétylène-oxygène sous pression réduite par le chlorure d'hydrogène; par MM. *Mohamad Panah*, *Henry Mellottée* et *Ralph Delbourgo* 1430

— Id. d'éthylène-oxygène sous pression réduite par le chlorure d'hydrogène; par MM. *Mohamad Panah*, *Henry Mellottée* et *Ralph Delbourgo* 1564

CHIMIE STRUCTURALE. — Étude structurale par les rayons X du complexe synthétique « cobalt $(imidazole)_6$ $(acétate)_2$ », par M. *Alain Gadet*. 263

— Détermination de la structure cristalline de l'éthylènediamine $NH_2—CH_2—CH_2—NH_2$; par Mmes *Solange Jamet-Delcroix* et *Hélène Gillier-Pandraud* 771

— Détermination des structures à — 150°C des diméthyl-2.5 et 2.3 phénols; par M. *Henry Brusset*, Mme *Hélène Gillier-Pandraud* et M. *Alain Neuman* 948

— Structure cristalline du pyrogallol à — 150°C; par MM. *Pierre Becker*, *Henry Brusset* et Mme *Hélène Gillier-Pandraud* 1043

— Intensité de la bande d'absorption ν_{NH} dans quelques spirophosphoranes; par Mme *Raymonde Mathis* et M. *Ramon Burgada* 1156

— Synthèse et étude de la structure des sels de phénylbutazone et de différentes amines; par M. *Jacques Valade* 1504

— Aziridines IV : Intensités de la bande de vibration de valence ν_{NH} dans quelques aziridines secondaires. Application à l'évaluation de l'équilibre conformationnel; par MM. *Robert Martino*, *Armand Lattes*, Mmes *Françoise Imberlin* et *Raymonde Mathis* 1568

— Interactions intramoléculaires. Calcul des constantes de couplage RMN par les méthodes de Pople et Santry et des perturbations finies. Application au cyclohexène; par M. *Guy Pouzard* 1633

— Analyse conformationnelle des *cis*-diméthyl-3.4 cyclohexanols; par MM. *Robert Granger*, *Jean-Pierre Chapat*, Mlle *Françoise Simon*, MM. *Pierre Joyeux* et *Jean-Claude Rossi* 1799

— Mise en évidence d'un changement de phase de l'éthylènediamine solide; par MM. *Michel Jouan* et *Nguyen Quy Dao* 1987

CRISTALLOCHIMIE. — Sur la détermination de la structure cristalline d'un diépoxy-cyclohexane; par M. *Claude Riche* 150

— Détermination par méthode directe d'une structure à deux molécules dans l'unité asymétrique : œstrone III; par MM. *Bernard Busetta*, *Christian Courseille*, Mme *Françoise Leroy* et M. *Michel Hospital* 153

— Structure du dihydrate d'hypotaurocyamine; par MM. *Jean Berthou*, *André Laurent* et *Alexandre Rimsky* 157

— Structure de l'amidoaluminate de potassium forme basse température $KAl(NH_2)_4$; par MM. *Raymond Brec*, *Pierre Palvadeau* et Mme *Paulette Herpin* 266

— Analyse structurale de la sépiolite par microdiffraction électronique; par MM. *Michel Rautureau*, *Cyril Tchoubar* et *Jacques Méring*. 269

— Préparation et caractérisation de quelques « aluns anhydres » de sodium; par MM. *René Perret* et *Pierre Couchot* 366

— Affinement de la structure cristalline de $KH_5(PO_4)_2$ par diffraction neutronique; par MM. *Étienne Philippot* et *Maurice Maurin*.. 518

— Étude de la structure cristalline de la phénylamino-2 phényl-5 thiazolinone-4; par Mlle *Renée Bally* et M. *Jean-Paul Mornon* 609

— Détermination des structures cristallines des deux diastéréoisomères racémiques du méthyl-2 [hydroxy-1' phényl-1' propyl] benchrotrène; par MM. *Yves Dusausoy*, *Jack Besançon* et *Jean Protas* 774

— Polymorphisme du chlorate de sodium; par Mlle *Paulette Meyer* 843

— Détermination par les rayons X de la structure cristalline du triphénylméthane, par M. *Claude Riche* et Mme *Claudine Pascard-Billy* 846

— Étude aux rayons X de certains carbonatozirconates (IV), carbonatothorates (IV) et carbonatocérates (IV) complexes; par MM. *Stavros Voliotis*, *Jacques Faucherre* et Mme *Jacqueline Dervin* 1163

— Sur les borocarbures de dysprosium; par MM. *Josef Bauer* et *Jean Debuigne* 1271

— Observation au microscope électronique à balayage de l'hydratation initiale en milieu basique du laitier granulé de haut fourneau; par MM. *Roger Dron* et *Philippe Petit* 1275

— Préparation et propriétés structurales du phosphate d'oxovanadium $V^{V}OP^{V}O_4$; par Mme *Élisabeth Bordes* et M. *Pierre Courtine*.. 1375

— Détermination de la structure cristalline de la N-méthylamide de l'acide pyro-L-

Pages

glutamique; par MM. *André Aabry*, *Michel Marraud*, *Jean Protas* et *Jean Néel* 1378

— Structure cristalline et moléculaire du complexe tétracyanoquinodiméthane, méthyl, N-méthyl, benzimidazolium $(TCNQ)^-$, $(Me, N\text{-}Me, Bz)^+$; par MM. *Daniel Chasseau*, *Jacques Gaultier* et *Christian Hauw* 1434

— Étude radiocristallographique du dihydrogénoorthophosphate de thallium I; par M. *Aymond Tranquard* 1671

— Structure cristalline de la forme I du complexe-1.1 benzophénone-diphénylamine; par MM. *Claude Brassy* et *Jean-Paul Mornon*. 1728

— Structure de la butyl-2 thiocarbamoyl-4 pyridine; par MM. *Jean-Claude Colleter*, *Michel Gadrel*, *Michel Goursolle* et Mme *Françoise Leroy* 1803

— Structure cristalline du chlorhydrate de chloro-3 (diméthylamino-3' propyl)-10 phénothiazine; par Mme *Marie-Reine Dorignac-Calas* et M. *Pierre Marsau* 1806

— Le diagramme de poudre du dithionite de sodium anhydre; par MM. *Philippe Touzain* et *Férid Ayedi* 1911

— Structure cristalline du maléate de méthoxy-3 (diméthylamino-3' propyl)-10 phénothiazine; par MM. *Pierre Marsau* et *Jack Gauthier* 1915

— Détermination de la structure de $(CH_3)_3Sn—O—S(O)—CH_2—C\equiv CH$, composé d'insertion d'anhydride sulfureux dans une liaison carbone-étain; par Mlle *Daria Ginderow* et M. *Michel Huber* 1919

— Étude cristallographique des composés se fixant sur les acides nucléiques. Structure cristalline du diiséthionate d'hydroxystilbamidine; par MM. *Christian Courseille*, *Bernard Busetta* et *Michel Hospital* 1921

— Structure cristalline du 5-chloro 7-iodo 8-quinolinol (chloroiodoquine); par MM. *Jean-Michel Léger*, *Pierre Marsau* et *Jacques Housty* 1991

— Structure cristalline et conformation du parabromobenzoate du tricyclo-$[6.5.0.0^{2,7}]$ tridécène-6 ol-1; par MM. *Alain Courtois*, *Jean Protas*, *Jean-Jacques Brunet* et *Paul Caubère* 2162

CRISTALLOGRAPHIE. — Caractérisation des deux phases isotypes « Mn_4Si_2C » et « Fe_8Si_2C »; par MM. *Pierre Spinat*, *Jean-Pierre Sénateur*, *Robert Fruchart* et Mme *Paulette Herpin* 1159

— Mise en évidence dans l'aluminium de haute pureté de germes de recristallisation formés par la transformation de Rowland; par Mme *Alice Le Lann* 1267

CHIMIE ANALYTIQUE. — Sur la longueur optimale du lit de résine anionique Dowex 1 utilisée dans la purification poussée des solutions molybdiques; par MM. *Gérard Lorang*, *Vu Quang Kinh* et *Jean-Paul Longeron* 160

— Le complexe thiocyanate de zirconium (IV), son utilisation comme indicateur de thiocyanate ou de zirconium (IV) libre; par Mlle *Suzanne Tribalat* et Mme *Louise Schriver*. 849

— Analyse spectrale infrarouge du pseudonitrosite de l'indène soumis à une élévation progressive de la température; par M. *Maurice Colette* 952

— Id. des gaz émis par le pseudonitrosite de l'indène soumis à une élévation progressive de la température; par M. *Maurice Colette* 1047

— Équilibres ioniques et amélioration du pouvoir séparateur en chromatographie de partage direct sur papier et sur couche mince de poudre de cellulose; par M. *Roger L. Munier* et Mlle *Anne-Marie Drapier* 1005

— Réduction catalytique de l'eau dans le tétrahydrofuranne en présence de dichlorotitanocène; par MM. *Jean-Claude Marchon* et *Antonio Barbosa* 1438

— Étude électroanalytique dans le fluorure d'hydrogène liquide. Réalisation d'électrodes et domaine d'électroactivité; par MM. *Jean-Pierre Masson* et *Jacques Devynck* 1508

— Dosage colorimétrique d'agents de surface non ioniques polyoxyéthylènes à l'aide d'une solution iodo-iodurée; par M. *Bernard Baleux*. 1617

— Sur une réaction colorée spécifique des aldéhydes α-cétoniques; par Mmes *Catherine Rioux-Lacoste*, *Catherine Izard-Verchère*, MM. *Paul Rumpf* et *Claude Viél* 1621

— Solvatation des cations alcalins dans les mélanges eau-diméthylsulfoxyde; par Mme *Jacqueline Courtot-Coupez* et M. *Christian Madec* 1673

— Détermination potentiométrique des constantes de dissociation acide-base de quelques acides aminés : acide pipécolique, acide hydroxy-4 pipécolique, dihydroxyphénylalanine; par MM. *André Brun* et *Robert Rosset* .. 1810

— Dosage par activation de faibles teneurs en tantale dans le cérium; par MM. *Jean-Claude Rouchaud* et *Gilles Revel* 2063

Chimie minérale

— Sur la formation de germes de sulfure de manganèse au cours de la sulfuration ménagée du fer dans des mélanges H_2-H_2S; par MM. *Bernard Blaise* et *Jean Bardolle* 47

— Sur l'obtention, la stabilité thermique et la structure de polychélates métalliques; par MM. *Jean-Pierre Antinelli* et *Michel R. Pâris* 51

— Dimorphisme présenté par les sulfates doubles anhydres $TlM^{III}(SO_4)_2$ et $NH_4M^{III}(SO_4)_2$ (M^{III} = Ga, Cr, Fe, V, Se); par MM. *René Perret* et *Pierre Couchot* 55

— Décomposition pyrogénée du 1.2-dibromo-1.1.2.2-tétrafluoroéthane en présence d'oxygène et de différents autres gaz oxygénés; par MM. *Marcel Chaigneau* et *Georges Le Moan* .. 59

— Existence et comportement des tungstosélénites; par M. *Claude Volfovsky* et Mme *Michelle Cadiot* 62

— Préparation et propriétés d'une série de dérivés du π-cyclopentadiénylhydrurodicarbonyle fer; par MM. *Philippe Kalck* et *René Poilblanc* 66

— Sur la nitruration du diborure de zirconium; par MM. *Jean-Yves Cantarel* et *Gérard Montel* 164

— Un peroxytungstate d'un type nouveau; par Mlle *Françoise Chauveau* et M. *Pierre Souchay*. 168

— Comportement de certains flux dans la préparation de monocristaux d'oxyde de zinc; par M. *Roger Bouaziz* et Mlle *Catherine Gicquel* 172

Pages

— *Trans* - bis - pyridine-bis-pentacarbonylmanganate et *trans*-bis-pyridine-bis-tétracarbonylcobaltate de palladium; par MM. *Pierre Braunstein* et *Jean Dehand* 175
— Préparations et propriétés d'un nouveau pyrochlore $Pb_2Os_2O_6$; par MM. *Jean-Paul Badaud* et *Jean Omaly* 178
— Oxydation du titane par le monooxyde d'azote; par MM. *Marx Azzopardi, Alain Galerie* et *Jean Besson* 181
— Isolement et étude de nouveaux complexes du béryllium; par MM. *A. G. Galinos, D. M. Kaminaris* et *A. D. Papadimitriou* 185
— Sur la présence d'hématite alumineuse désordonnée dans des bauxites du Var; par MM. *Gag Périnet* et *Raymond Lafont* 272
— Étude du système $RbVO_3$-$AgVO_3$; par M[lle] *Scheherazade Dalichaouch*, MM. *Roger Bathie* et *Daniel Bodiot* 275
— Étude des composés du type $M^{IV}Cl_4$, 2 NOCl (M = Zr, Hf, Th) par spectroscopie infrarouge et Raman; par MM. *John Mac Cordick, Claude Devin, Roger Perrot* et *Raymond Rohmer* 278
— Le système binaire eau-hydrogénocarbonate de rubidium; par M[me] *Luce Carbonnel* et M. *Francis Raffelini* 282
— Morphologie des dépôts de bore sur carbone pyrolytique; par M. *Albert Luque* 286
— Sur la dissolution des composés du néodyme dans un mélange $POCl_3$-D_2O; par MM. *Pierre Brun* et *Paul Caro* 289
— Distribution cationique dans quelques nouvelles phases oxygénées de type wolframite et aeschynite; par MM. *Roger Salmon* et *Gilles Le Flem* 292
— Étude du disiliciure de niobium en tant que revêtement du niobium. Son oxydation entre 900 et 1300°C; par MM. *Bernard Courrier, Bernard Dupré* et *Bernard Roques* .. 370
— Sur deux pyrochlores inédits : $AgTaWO_6H_2O$ et $AgNbWO_6H_2O$; par MM. *Daniel Groult, Claude Michel* et *Bernard Raveau* 374
— Sur les séléniures supérieurs d'indium In_2Se_3, In_5Se_7 et In_6Se_7; par M[me] *Anna Likforman*, M[lles] *Danièle Messin, Micheline Guittard* et M. *Jean Flahaut* 378
— Tétratellurites de potassium $K_2Te_4O_9$ et $K_2Te_4O_9$, $4\,H_2O$; par MM. *René Julien, Parviz Khodadad* et *Lamine Baldé* 382
— Contribution à l'étude du système $CuCl_2$-CuO-H_2O à — 20 et — 30°C; par M[me] *Léone Walter-Lévy* et M. *Michel Goreaud* 386
— Sur quelques borates anhydres de lithium $x\,B_2O_3 . y\,Li_2O$ avec $x \leq y$; par M. *Roger Bouaziz* et M[me] *Colette Maraine* 390
— Les systèmes Fe-ZrS_2 et Co-ZrS_2. Structure M_xZrS_2; par MM. *Luc Trichet, Joseph Coasseau* et *Jean Rouxel* 394
— Détermination par mesure de forces électromotrices des propriétés thermodynamiques dans le système Pb-Bi-O à l'état liquide; par MM. *Bernard Codron, Pierre Perrot* et *Gabriel Tridot* 398
— Identification de quelques phases solides résultant de l'action de As_2O_3 sur H_2SO_4 concentré, et divers oléums; par MM. *René Mercier* et *Jean Bernard* 401
— Synthèse et structure cristalline de Cs_2VF_6; par MM. *Alain Carpy* et *Kjell Watersson* 405

Pages

— Sur les préparations de Ba_3N_2 et d'une phase de type $BaSiN_2$; par MM. *Jean Gaudé* et *Jean Lang* 521
— Sur la préparation du nitrite de lithium en milieu non aqueux; par MM. *Pierre Zecchini* et *Claude Devin* 524
— Domaines cubiques homogènes MX_{3+x} dans les systèmes ZrF_4/MO_2 (M = Ti, Nb) et ZrF_4/M_2O_3 (M = Cr, Fe); par MM. *Jean-Pierre Rannou, Hervé L'Helgoualch* et *Jacques Lucas* 612
— Partage du molybdène et du tungstène entre la résine Dowex 1×8 et des solutions de sels d'ammonium; par MM. *Gérard Lorang, Vu Quang Kinh* et *Jean-Paul Langeron* 616
— Sur le sens physique du facteur de tolérance de Goldschmidt dans les oxydes mixtes à structure perovskite; par M. *Paul Poix* 620
— Sur un nouveau type de molybdate et de tungstate basique de potassium de formule $K_6Me_2O_9$ (Me = Mo, W); par MM. *Henri Kessler* et *André Hatterer* 623
— Préparation et étude des monocristaux des métavanadates : $LiVO_3$ et BaV_2O_6; par MM. *William Freundlich, Alfred Erb, Michel Quarton* et *Jacques Perraud* 627
— Les systèmes TlF-HfF_4 et TlF-ZrF_4; par MM. *Daniel Avignant* et *Jean-Claude Cousseins* ... 631
— Étude comparative d'une série de composés doubleurs de fréquence; par MM. *Jean Raoez* et *Jean-Pierre Budin* 635
— Sur la formation de complexes à partir du trifluorure monoxyde de chlore et du pentafluorure de phosphore ou du pentafluorure d'uranium; par M. *Roland Bougon* 696
— Cinétique de l'oxydation du sodium liquide par le dioxyde de soufre anhydre; par MM. *Philippe Touzain, Férid Ayedi* et *Jean Besson*. 699
— Transformations de solutions aqueuses d'iodure de zinc soumises à l'action des ultrasons; par M. *René Thomas* 703
— Évolution structurale des alliages métastables de nickel-bore obtenus par voie chimique; par M. *Jean Fléchon* et M[me] *France-Anne Kuhnast* 707
— Comportement électrochimique de l'isododécatungstate X; par M. *Michel Boyer* 778
— Sur les variations de conductivité électrique et la détermination de la nature des défauts de structure du sesquioxyde de néodyme, type A; par M. *Yves Wilbert*, M[mes] *Hélène Breuil* et *Nicole Dherbomez* 782
— Sur les types structuraux des composés intercalaires $MSnS_2$ (M = Li, Na, K, Rb); par M[me] *Annie Le Blanc* et M. *Jean Rouxel* .. 786
— Analyse par microsonde électronique des monocristaux issus du transport chimique des solutions solides Fe_3O_4-$NiFe_2O_4$; par MM. *Bernard Codron, Daniel Le Gallic*, M[me] *Marie-Chantal Trinel-Dufour* et M. *Pierre Perrot* 789
— Étude cristallochimique des sulfates doubles $A^IB^{III}(SO_4)_2$, $n\,H_2O$, avec A^I = K, NH_4, Rb, Cs; B^{III} = In, Tl^{III} et n = 4 ou 2. Mise en évidence de nouvelles phases dihydratées tricliniques; par MM. *Jean-Marie Manoli* et *Guy Pannetier* 792
— Étude conductimétrique du trioxyde d'antimoine fondu; par MM. *Nézih Zénaidi, Robert Renaud* et *François-André Josien* 795

	Pages
— Étude par spectrographie infrarouge de l'eau dans les formes hydratées du sulfate de calcium; par MM. *Michel Soustelle, Bernard Guilhot* et *Jean-Jacques Gardet*	853
— Mise en évidence d'une nouvelle structure pyrochlore déficitaire en cations dans les sites 16 *c*; par MM. *Jean-Claude Beys, Alain Védrine* et *Jean-Pierre Besse*	857
— Sur les équilibres du système métavanadate de thallium I-anhydride vanadique; par M. *Marcel Touboul*	861
— Nouvelles elpasolites fluorées de formule A_2BBiF_6 (A = Cs, Rb; B = Tl, Rb, K, Na); par MM. *Alain Cousson, Alain Védrine* et *Jean-Claude Cousseins*	864
— Préparation et caractérisation d'un sulfato-phosphate NaH_2PSO_7; par MM. *Jean-Claude Fischer, Gérard Palavit, Michel Wartel* et *Joseph Heubel*	867
— Fluorures ternaires de gallium et de cadmium, de gallium et de manganèse; par MM. *Jean Chassaing* et *Pierre Julien*	871
— Sur l'instabilité, en présence de vapeur d'eau, du trimétaphosphate de lanthane trihydraté, LaP_3O_9, $3\,H_2O$; par Mme *Marie-Hélène Simonot-Grange* et M. *Daniel Gobled*	874
— Fluorures complexes de magnésium et d'uranium; par Mlle *Simone Maraval*, MM. *Paul Sallé, Jacques Dixmier* et *Pierre Plurien*	955
— Sur les sulfures et séléniures d'uranium et des éléments Ca, Sr, Ba, Pb, Eu, de type U_3X_5 (X = S, Se); par MM. *Robert Brocha, Jean Padiou* et *Jacques Prigent*	959
— Spectres des transitions électroniques de quelques sulfates et fluorobéryllates du cuivre II; par MM. *Jean-Claude Tedenac, Maurice Maurin* et *Jacques Guerchais*	962
— Étude des systèmes $M(Li_{0,5}V_{0,5})F_3$-VF_3 (M = Rb ou Cs); par Mme *Michèle Boite*, MM. *Jean-Pierre Besse* et *Michel Capestan*	1051
— Structure cristalline du thiosilicate de sodium $Na_4Si_4S_{10}$; par MM. *Alain Cade, Michel Ribes, Étienne Philippot* et *Maurice Maurin*	1054
— Sur une nouvelle phase oxynitrure $Ge_3Pb_4Cd_4N_{2,15}O_{10,775}$; par Mmes *Marie-Thérèse Fournier, Andrée Arbus* et M. *Jacques Fournier*	1057
— Bronzes de tungstènes hexavalent contenant du thorium dans les sites interstitiels : phases $Th^{IV}_{x/4}(B^{V}_{x}W^{VI}_{1-x})O_3$ (B = Nb, Ta); par MM. *Jean-Yves Feneyrol, René Sabotier* et *Gilbert Baud*	1059
— Étude du diagramme d'équilibre entre le polyphosphate de lithium et le polyphosphate de plomb; par MM. *Jean-Claude Grenier* et *Issoufou Mahama*	1063
— Étude du diagramme d'équilibre entre le polyphosphate de lithium et le polyphosphate de mercure; par Mmes *Claire Raholison* et *Marie-Thérèse Averbuch-Pouchot*	1066
— Préparation et propriétés de cristaux de $ZnSiAs_2$; par Mlle *Jacqueline Gallay*, MM. *Jean-Marie Hunout, Gérard Forcinal* et *Alfred Deschanvres*	1166
— Sur l'oxyapatite phosphocalcique; par MM. *Jean-Christian Trombe* et *Gérard Montel*	1169
— Sur une nouvelle préparation de la zircone stabilisée sous forme cubique; par Mme *Paule Mouron*, MM. *Camille Reynaud* et *Guy Vuillard*	1173
— Caractéristiques de flexion des composites TiC-Co et TiC-Ni; par MM. *Jean-Louis Chermant, Gabriel Hautier* et *Gérard Manier*	1177
— Préparation et étude du germaniure $Fe_6Ge_{5}x$ à l'état monocristallin; par MM. *Bernard Malaman, Alain Courtois, Jacques Ouvrard* et *Roland Wandji*	1181
— Structure cristalline du thiogermanate de sodium Na_2GeS_3; par Mme *Josette Olivier-Fourcade*, MM. *Étienne Philippot, Michel Ribes* et *Maurice Maurin*	1185
— Sur les pentaborates hydratés de sodium et de lithium; par M. *Ali Benhassaïne*	1188
— Sur des arséniures ternaires de molybdène et d'éléments de la première série de transition; par MM. *Roland Guérin, Marcel Sergent* et *Jacques Prigent*	1278
— Sur les propriétés électriques et la non-stœchiométrie du sesquioxyde de samarium monoclinique à haute température; par Mmes *Hélène Breuil, Nicole Dherbomez* et M. *Yves Wilbert*	1282
— Étude par spectrographie infrarouge des hydrates et deutériates du sulfate d'uranyle; par MM. *René Delobel* et *Jean-Marie Leroy*	1286
— Étude du système binaire formé par le chlorure de nitrosyle et le chloroforme; par MM. *Claude Dubois* et *Claude Devin*	1289
— Étude des orthovanadites de quelques terres rares et de leurs solutions solides; par MM. *Henry Brussel, René Mahe* et Mlle *Annie Deboichet*	1293
— Préparation du trisulfure de potassium K_2S_3 et étude radiocristallographique à partir du diagramme de diffraction X obtenu par la méthode des poudres; par Mme *Aline Auroux*, MM. *Jean-Marie Blanchard, Jean-Marie Létoffé, Bernard Mentzen* et *Michel Prost*	1297
— Le fluoronitrure de gadolinium Gd_3NF_6; par MM. *Bernard Tanguy, Michel Pezat, Josik Portier* et *Paul Hagenmuller*	1344
— Préparation et étude des hydrates du sulfate de vanadium II; par MM. *Joseph Tudo* et *Gérard Laplace*	1382
— Détermination de la structure du chlorure de ruthénium (II) hexammine. Longueur de la liaison ruthénium (II)-azote; par MM. *Jacques Tréhoux, Guy Nowogrocki, Daniel Thomas* et *Gabriel Tridot*	1384
— Le pentaamidogallate de sodium : $Na_2Ga(NH_2)_5$; préparation et caractérisation structurale; par MM. *Philippe Molinié, Raymond Brec* et *Jean Rouxel*	1388
— Sur de nouveaux borates hydratés de lithium; par M. *Ali Benhassaïne*	1442
— Réaction de la pyridine sur l'acide chloro-sulfurique dans le nitrométhane; par MM. *Jean-Claude Fischer, Yves Auger* et *Michel Wartel*	1446
— Influence de la substitution tantale-niobium sur les propriétés cristallographiques et diélectriques des phases $Sr_2KNb_5O_{15}$ et $Ba_2KNb_5O_{15}$ de structure « bronzes oxygénés de tungstène quadratiques »; par M. *Jean Ravez*, Mlle *Annie Perron* et M. *Jean-Pierre Chaminade*	1450
— Sur les différents processus d'oxydation du diborure de zirconium; par MM. *Albert Lebugle* et *Gérard Montel*	1512

Pages

— Sur les diborates hydratés de lithium et de sodium; par M. *Ali Benhassaine*........... 1516
— Structure cristalline de la variété β de l'hydroxy-chromate de cuivre $Cu_2(OH)_2CrO_4$; par M. *Amédée Riou*...................... 1572
— Sur les phases Tl_3SbO_5, $TlSbO_3$; par MM. *Mahmoud Bouchama* et *Michel Tournoux*.... 1576
— Contribution à l'étude des pyrochlores de thallium non stœchiométriques $Tl_{1+\alpha}(Ta_{1+\alpha}W_{1-\alpha})O_6$; par MM. *Gérard Allais*, *Claude Michel* et *Bernard Raveau*........................ 1625
— Étude partielle du système Li_2O-$LiFeO_2$-O_2. Formation d'une solution solide ferrate III de lithium-ferrate IV de lithium; par M. *Gilbert Demoisson*, Mlle *Nicole Tannières*, MM. *Charles Gleitzer* et *Jacques Aubrg*................ 1629
— Réactivité des hétéropolyanions 12-tungstiques vis-à-vis de l'ion $[V^{IV}O]^{++}$; par M. *Pierre Souchay* et Mme *Geneviève Salamon-Bertho*.................................. 1677
— Un tungstate basique de lithium $Li_6W_2O_9$; par MM. *Michel Parmentier*, *Charles Gleitzer* et *Jacques Aubry*......................... 1681
— Étude structurale d'une nouvelle famille d'halogénoborates; par MM. *Douglas J. Lloyd*, *Alain Levasseur* et *Claude Fouassier*.. 1684
— Étude comparative de la stabilité thermique des tétraborures de terres rares; par MM. *Jean Étourneau*, *Jean-Pierre Mercurio*, *Roger Naslain* et *Paul Hagenmuller*......... 1688
— Préparation et données cristallographiques sur quelques monophosphates de type yavapaiite; par MM. *René Masse* et *André Durif*.. 1692
— Sur une phase de formule $(CeS)As_{1-x}$ $(0 \leqq x \leqq 0{,}50)$ du système Ce-S-As; par MM. *René Céolin*, *Parviz Khodadad* et *Gérard Sfez*........... 1731
— Préparation et étude radiocristallographique de quelques sulfates doubles anhydres d'argent $AgM^{III}(SO_4)_2$ et $Ag_3M^{III}(SO_4)_3$; par MM. *René Perret* et *Pierre Couchot*.......... 1735
— Sur quelques tantalates et oxyfluorotantalates de lithium; par MM. *Michel Pouchard* et *Jean-Pierre Chaminade*................ 1739
— Sur la nitruration du strontium; par MM. *Jean-Pierre Motte*, *Jean-François Brice* et *Jacques Aubrg*........................... 1814
— Domaine d'homogénéité à haute température des sulfotellurures de terres rares $L_2Te_{3-x}S_x$ (L = Er, Tm, Lu) de type Sc_2S_3; par Mlle *Geneviève Ghémard*, MM. *Charles Souleau* et *Jean Flahaul*................. 1817
— Contribution à l'étude des sels de thallium III : l'hydroxysulfate $Tl^{III}OHSO_4$, $2H_2O$; par M. *Joseph Tudo*, Mme *Michèle Tudo* et M. *Bernard Jolibois*.............. 1821
— Id. : le sulfate acide $HTl^{III}(SO_4)_2.4H_2O$; par M. *Joseph Tudo*, Mme *Michèle Tudo* et M. *Bernard Jolibois*...................... 2070
— Réaction du cyanure d'hydrogène gazeux sur le manganèse et les métaux de la triade du fer; par M. *Marcel Caillet*, Mlle *Annick Noulhiane* et M. *Jean Besson*.............. 1824
— Étude expérimentale de l'hydrolyse du chlorure de nitrosyle; par MM. *Maurice Colette* et *Roger Perrot*.................. 1827
— Action du trifluorure de phosphore sur les oxydes NiO, Co_3O_4 et Fe_2O_3; par M. *Marcel Chaigneau* et Mme *Monique Santarromana*... 1830

Pages

— Étude par diffusion de la lumière, des phénomènes précristallins de solutions salines sursaturées; par MM. *Démosthène-Renos Svoronos* et *Claude Magnier*...................... 1833
— Sur une nouvelle famille d'aluminates doubles de strontium ou d'europium divalent et de terres rares; par MM. *Jean Fava*, *Yourl Oudalov*, *Jean-Maurice Reau*, *Gilles Le Flem* et *Paul Hagenmuller*...................... 1837
— Élaboration au four à plasma et propriétés magnétiques de monocristaux d'oxyde de néodyme Nd_2O_3; par M. *Roger Tueta*, Mlle *Anne-Marie Lejus*, MM. *Jean-Claude Bernier* et *Robert Collongues*............... 1925
— Recherches sur les conditions de réversibilité des équilibres dans les solutions d'isopolytungstates; par M. *Bernard Le Meur*........... 1929
— Sur les pentaborates hydratés de rubidium et de césium; par M. *Ali Benhassaine*....... 1933
— Sur une détermination du rayon du cation Pa^{+5} en coordination 6; par M. *Paul Poix*... 1995
— Nouvelles données structurales sur des composés de type $ABXO_4$; par Mme *Marie-Thérèse Paques-Ledent*...................... 1998
— Équilibres divariants entre les hydrates et la vapeur d'eau; Formulation par les éléments de structure; par MM. *Michel Soustelle*, *Jean-Jacques Gardet* et *Bernard Guilhot*.......... 2066
— Synthèse et caractérisation du tétrachloroiodate de nitrosyle; par MM. *Jean-Pierre Huvenne* et *Pierre Legrand*................ 2073
— Préparation d'un hydruronitrure de strontium : Sr_2NH; par MM. *Jean-François Brice*, *Jean-Pierre Motte* et *Jacques Aubry*........ 2166
— Étude de cinq nouveaux nitrures MCr_3N de type perovskite; par MM. *Mario Nardin*, *Gérard Lorthioir*, *Michel Barberon*, *Roland Madar*, Mme *Étione Fruchart* et M. *Robert Fruchart*.................................. 2168
— Réaction entre l'ammoniac et l'anhydride perchlorique. Application à une nouvelle préparation de l'amidure de perchloryle; par M. *Pierre Vast*............................ 2172

Chimie organique

— Sur la synthèse d'ènamines siliciées; par MM. *Jean-Paul Llonch* et *Émile Frainnet*... 70
— Synthèse de nouveaux systèmes hétérocycliques, dérivés du 5-*H*-dibenzo-(*a*, *d*) cycloheptène; par M. *Louis Mavoungou Gomès*.. 73
— Différentes formes isomères des esters de l'acide thioacétyl acétique; par MM. *Michel Dagonneau*, *Daniel Paquer* et *Jean Vialle*... 77
— Parité et stéréochimie des réactions concertées; par M. *Jean Mathieu*.............. 81
— Ouverture, sous l'action des acides, des diols naphto-(2.3 *c*) furanniques en o-dibenzoylnaphtalènes. Application à la synthèse d'une diaza-6.7 anthraquinone-1.4; par MM. *Daniel Villessot* et *Yves Lepage*................ 85
— Interactions intramoléculaires. Étude RMN et conformationnelle d'une série de chloro-2 et de dichloro-2.2 alcools acycliques; par Mme *Juliette Torri* et M. *Hubert Bodot*..... 89
— Structure de la leukazone, une oxatriazine supposée; par MM. *Philippe Bassinet*, *Jean Pinson* et *Joseph Armand*................ 189
— C-xylosylation d'un mélange orientine + homo-orientine : comparaison des produits

Pages

obtenus avec les lucénines de *Vitex lucens*; par M[lle] *Marie-Louise Bouillant* et M. *Jean Chopin* 193

— Action du pentachlorure de phosphore sur la (+)-benzoyl-3 bornanone-2. Conformation du benzoyl-3 chloro-2 bornène-2; par M. *Jean Sotiropoulos* 197

— Recherche dans le domaine des thiéno-(*c*) cyclénones; par M. *Georges Muraro*, M[me] *Denise Cagniant* et M. *Paul Cagniant* 201

— Étude en résonance magnétique nucléaire de l'environnement du groupement hydroxyle d'alcools α-cyclopropaniques. Méthode de la « pente à la limite »; par MM. *Jean-Louis Pierre* et *Robert Perraud* 205

— Configuration de quelques α-oximinoalcools; par M[lle] *Odile Convert*, MM. *Jean Pinson* et *Joseph Armand* 296

— Sur l'addition radicalaire de l'hypobromite de ter-butyle sur quelques composés allyliques; par MM. *Jean-François Pallaud*, *Jean-Michel Pabiot* et *Robert Pallaud* 300

— Réaction de Meyers. Utilisation des diméthyl-4.4 oxazolines-2 de préférence aux dihydro-1 oxazines-3 dans la synthèse de cétones substituées; par MM. *Jacques-Émile Dubois* et *Claude Lion* 303

— Synthèse et configuration de l'alnincanone; par MM. *Rafaël Labriola* et *Guy Ourisson* .. 306

— Cyclisations radicalaires; cyclisation oxydante du méthyl-2 heptadiène-2.6 par le système peroxyde de benzoyle-sels de cuivre : Nature de l'entité qui se cyclise; par MM. *Marc Julia* et *Daniel Mansuy* 408

— Sels d'immonium α-halogénés : obtention à partir d'ènamines β-halogénées, action des amines primaire, secondaire et tertiaire; par M. *Pierre Duhamel*, M[me] *Lucette Duhamel* et M. *Jean-Marie Poirier* 411

— Propriétés de bromhydrates d'amines allyliques bromées : action de l'acétate et du carbonate de potassium; par M. *Jean-Yves Le Borgne* et M[lle] *Martine Taran* 415

— Propriétés chimiques des spirophosphoranes à liaison P—H, formation en milieu acide ou basique; par MM. *Ramon Burgada*, *Daniel Bernard* et *Claude Laurenço* 419

— Application de la réaction d'hydroxyméthylation à des esters oxo-2 benzoyl-3 propioniques : accès aux hydroxy-2 benzoyl-3 butène-2 olides-4 et études de structure; par M[me] *Joëlle Couquelet*, MM. *Jean-Bernard Boger* et *Jacques Couquelet* 422

— Étude par RMN de l'équilibre cétone-énol et énol-énol chez les diaroylacétates d'éthyle. Influence des substituants; par MM. *Pierre Courtot* et *Jacques Le Saint* 426

— Étude par résonance magnétique nucléaire de quelques dioxaphospholanes-1.3.2 (III); par M[mes] *Monique Revel*, *Maryse Bon* et M. *Jacques Navech* 430

— Calcul empirique des déplacements chimiques dans le tétrachlorure de carbone en série dioxannique. Effet des groupements méthyles sur les protons du cycle; par MM. *Pierre Maroni*, *Louis Cazaux*, *Jean-Pierre Gorrichon*, *Pierre Tisnès* et *Jean-Gérard Wolf* 528

— Id. Effets des groupements méthylés sur les méthyles du cycle; par MM. *Pierre Maroni*, *Louis Cazaux*, *Jean-Pierre Gorrichon*, *Pierre Tisnes* et *Jean-Gérard Wolf* 646

— Réaction photochimique de Fries en série indolique; par M. *Claude Thal*, M[me] *Denise Papacosia* et M. *René Beugelmans* 532

— L'adényl-gentamycine C_1 : un dérivé de la gentamycine inactivée par des bactéries porteuses d'un R-facteur; par M. *François Le Goffic* et M[lle] *Martine Chevereau* 535

— Réactions d'agents électrophiles sur des complexes σ-propargyliques : Formation de γ-sultones du fer et du molybdène au moyen de l'anhydride sulfurique; par MM. *Jean-Louis Roustan*, *Jean-Yves Mérour*, *Jean Benaïm* et *Claude Charrier* 537

— Effet des substituants sur la photooxygénation des dérivés aromatiques. Les photooxydes isomères en 1.4 et 9.10 dérivés du méthoxy-1 diphényl-9.10 anthracène; par MM. *Jean Rigaudy*, *Francis Gobert* et *Nguyen Kim Cuong* 541

— Action des réactifs de Grignard sur les cétones benchrotréniques chirales; par M. *Jack Besançon*, M[lle] *Annie Card*, MM. *Yves Dusausoy* et *Jean Tirouflet* 545

— Sur un mode d'obtention des diacrylates de diols; par MM. *François Henry* et *Henri Jullien* 639

— Préparation d'acides dithiocarboxyliques saturés et de leurs esters; par MM. *Jean-Marc Beiner* et *André Thuillier* 642

— Recherches dans la série de l'acide 2 H-chromène carboxylique-3. Détermination de la position réactive du perchlorate de méthoxycarbonyl-3 benzopyrylium; par MM. *Daniel Anker*, *Jean Andrieux*, *Maurice Baran-Marszak* et *Darius Molho* 650

— Action de réactifs nucléophiles sur des dérivés halogénés benchrotréniques. Dédoublement de nouveaux acides benchrotréniques; par MM. *Gérard Jaouen*, *Laurent Tchissambou* et *René Dabard* 654

— Étude de l'addition d'organométalliques au pentène-2 yne-4 ol-1; par MM. *Bernard Mauzé*, *Gilles Courtois* et M[me] *Léone Miginiac*. 658

— Synthèse de la [2 H] [1]-benzosélénophéno-[3.2-*b*] thiinne, de son dérivé dihydro-3.4 et de la tétrahydro-2.3.4.5-[1] benzosélénophéno-[3.2-*b*] thiépinne; par MM. *Paul Cagniant*, *Gilbert Kirsch* et M[me] *Denise Cagniant* 711

— Isomérisation catalytique d'acétals cycliques. Synthèse de formyl-3 tétrahydrofurannes substitués; par MM. *Daniel Chambenois* et *Guy Mousset* 715

— Contribution à l'étude des pyridines-2.3 et -3.4; par MM. *Marc Mallet*, *Guy Queguiner* et *Paul Pastour* 719

— Mise en évidence et étude de la réactivité des Intermédiaires α-β-dihalogénés formés lors de l'halogénation d'un éther d'énol cyclohexanique exocyclique; par M. *Mohamed Bettahar*, M[me] *Micheline Charpentier* et M[lle] *Colette Forestier* 723

— Voie d'accès aux indéno-(1.2 *c*) thiophénones-4 substituées; par MM. *Jean-Yves Le Bihan* et *René Dabard* 726

— Les règles de Woodward-Hoffmann et le principe d'exclusion de Pauli; par M. *André Rassat* 730

Pages

— L'hydrolyse en milieu tamponné des bromo-1 méthylène-2 cyclopropanes substitués, une nouvelle voie d'accès aux alcools α-alléniques; par MM. *Honoré Monti, Gilbert Leandri* et *Marcel Bertrand* ... 734

— Emploi des métaux alcalins en milieu hexaméthylphosphotriamide (HMPT). Décyanuration réductrice des nitriles; par Mlle *Thérèse Cuvigny*, MM. *Marc Larchevêque* et *Henri Normant* ... 797

— Sur la substitution d'un groupement cyano des nitriles tertiaires par action du lithium-anthracène; par MM. *Jean-Paul Mazaleyrat* et *Zoltan Welvart* ... 800

— Réaction du triisobutylaluminium sur des époxydes; par MM. *Jean-Louis Namy* et *David Abenhaïm* ... 803

— Étude cinétique de substitutions nucléophiles et racémisation en série du benchrotrène; par MM. *Laurent Tchissambou, Gérard Jaouen* et *René Dabard* ... 806

— Réactions des anions cyanométhylènephosphonate et éthoxyméthylène phosphonate de diéthyle avec les anhydrides cycliques : préparation des phosphonates α-éthyléniques; par MM. *Claude Gadreau* et *André Foucaud*. 810

— Complexes de transfert de charge des dérivés de l'indole substitués en -2 ou -3 avec les accepteurs nitroaromatiques : étude en RMN; par MM. *Bernard Sabourault* et *Jacques Bourdais* ... 813

— Remarques sur la préparation et l'absorption dans l'ultraviolet moyen de quelques benzimidazoles et benzoxazoles 2-substitués; par MM. *Panos Grammaticakis* et *Hervé Texier*.. 878

— Cycloadditions photochimiques : préparation de dérivés cyclobutaniques en série pyrimidine et hydrate de carbone; par MM. *René Beugelmans, Jean-Louis Fourrey, Stephan-Dov Gero*, Mme *Marie-Thérèse Le Goff*, MM. *Daniel Mercier* et *Victorin Ratovelomanana* ... 882

— Sur l'identification structurale par spectrométrie d'une pyrimidodiazépine, due à la condensation de l'acétone avec le diamino-4.5 diméthyl-1.3 uracile; par MM. *Dang Quoc Quan, Raymond Caujolle* et Mlle *Thi Bang Tam Dang* ... 885

— Adduits 1 : 1 de la benzylidène-3 pentanedione-2.4 avec le diméthylamino-2 et le méthoxy-2 tétraméthyl-4.5 dioxaphospholane-1.3.2 : mise en évidence d'un double mécanisme de réarrangement de la structure pentacoordinnée; par MM. *Daniel Bernard* et *Ramon Burgada* ... 888

— Emploi du diacétate de méthylène dans la réaction de Prins. Condensation sur les phényl-1 propènes-1; par MM. *Gérard Ferrand* et *Jean Huet* ... 892

— Utilisation de la cyclopentylidène-2 cyclopentanone à la préparation de dérivés décahydro-as-indacéniques et hexahydro-as-indacéniques (VI). Condensation de la cyclopentylidène-2 cyclopentanone avec le malononitrile et le cyanacétate d'éthyle; par M. *Georges Le Guillanton* ... 895

— Action de quelques esters et amide de l'acide diméthylthionophosphorique sur la N-éthylaziridine et l'aziridine; par MM. *Hoang-Phuong Nguyen, Nguyen Thanh Thuong* et *Pierre Chabrier* ... 898

— Cyclisation d'acides α- ou β-alcoyl β-benchrotrényl propioniques. Problèmes d'isomérie *endo-exo*. Étude de la stéréospécificité de la réduction d'indanones chrome tricarbonyle substituées; par MM. *Gérard Jaouen, Bertrand Caro* et *Jean-Yves Le Bihan* ... 902

— Analyse conformationnelle des bicyclo-(3.3.0) octanediols-2.3 *cis*; par MM. *Jean-Pierre Vidal, Robert Granger, Jean-Pierre Girard, Jean-Claude Rossi* et Mlle *Claire Sablayrolles* ... 905

— Réduction de cycle en série spirobicyclique; par M. *Gérard Giusti* ... 966

— Réactions en milieux hyperacides. Isomérisation sélective de l'équiline en milieu acide ou hyperacide; par MM. *Jean-Claude Jacquesy, Guy Joly* et *Jean-Pierre Gesson* ... 969

— Sur le mécanisme de la réduction des alcoylidène-cyanacétate et -malononitrile par les réactifs organomagnésiens; par MM. *Daniel Cabaret, Georges Pertuisot* et *Zoltan Welvart* ... 972

— Obtention d'amines alléniques primaires; par MM. *Jean-Pierre Dulcère, Bernard Ragonnet, Maurice Santelli* et *Marcel Bertrand*.... 975

— Deutérioformylation de diaryl-2.5 trithia-1.6.6 *a* S^{IV} pentalènes et conversion des aldéhydes résultants en aryl-3 (aryl-5 dithiole-1.2 ylidène-3)-2 deutério-1 oxo-3 propanals. Spectres de RMN; par MM. *Jean Bignebat* et *Hervé Quiniou* ... 979

— Allophanates et biurets dérivés de la diméthyl-3.5 trioxo-2.4.6 perhydro-oxadiazine-1.3.5; par MM. *André Étienne* et *Bernard Bonte* ... 983

— Une méthode générale de synthèse des γ-cétoaldéhydes à fonction cétonique protégée; par MM. *Éric Brown, Joël Touet* et Mlle *Évelyne Guilmet* ... 987

— Sur la réaction de Reformatsky entre les alcoylidènes malonates d'éthyle et les polyhalogéno-acétates d'éthyle; par Mme *Françoise Gaudemar-Bardone* et M. *Marcel Gaudemar*. 991

— Étude de la fluoruration directe des phosphoramides; par MM. *François Mathey* et *Jean Bensoam* ... 993

— γ-Olides α, γ-disubstitués : Stéréoisomères de quelques alcoxy-2 méthyl-4 γ-butanolides et dérivés de ces produits; par Mlle *Madeleine Rambaud* ... 997

— Méthyl-2 propanetriol-1.2.3 : action de l'éthanal; spectres infrarouge et de RMN des dioxolannes et des dioxannes obtenus; par MM. *Pierre Calinaud* et *Jacques Gelas*.. 1001

— Synthèse de dérivés méthylés de l'indène et de l'indane; par MM. *Alain-Georges Heilbrunn* et *Ernest Maréchal* ... 1069

— Synthèse selon Me Killop de cétones et d'aldéhydes ramifiés. Étude de l'oxydation thallique d'oléfines gemdisubstituées et tétrasubstituées; par MM. *Claude Lion* et *Jacques-Émile Dubois* ... 1073

— Méthode générale d'introduction d'une unité carbonée sur les hydrates de carbone par action du carbanion dithiane-1.3-yl-2; par Mlle *Anne-Marie Sepulchre*, MM. *Georges Vass* et *Stephan Dov Gero* ... 1077

Pages

— Tétrahydro-1.2.2.3 *a* 4 H - pyrrolo - [2.1-*c*] benzoxazine-1.4 et dérivés; par MM. *Henri Técher*, *Michel Kryvenko* et *Marcel Pesson*... 1081

— Obtention d'esters et de diamines diéthyléniques à partir de bromhydrates d'amines allyliques bromées; par M. *Jean-Yves Le Borgne* et M[lle] *Martine Taran*.................... 1084

— Désamination nitreuse d'amines β-alléniques; par MM. *Jean-Pierre Dulcère*, *Maurice Sanielli* et *Marcel Bertrand*......................... 1087

— Vérification du mécanisme concernant la formation de noyaux pyranniques à partir de P-ylures à caractère bétalnique; mise en évidence des intermédiaires céténiques et alléniques; par M. *Michel Dupré* et M[me] *Hélène Strzelecka*............................... 1091

— Nouvelle préparation des difluorophosphoranes à l'aide de M_oF_6; par MM. *François Mathey* et *Jean Bensoam*................ 1095

— Préparation des diamino-1.2 alcanes à partir des phosphoramides correspondants; par MM. *Philippe Savignac*, *Michel Dreux* et *Jacques Chenault*........................ 1099

— Réaction de l'iodure de n-hexyle sur le calcium dans le tétrahydrofuranne; par MM. *Maurice Chastrette* et *Robert Gauthier*.. 1101

— Structure du perchlorate de phényl-1, tétraméthyl-2.3.5.5 pyrazolinium-2; par MM. *Jean-Louis Aubagnac*, *José Elguero*, M[me] *Berthe Rérat*, MM. *Claude Rérat* et *Yoshlakt Uesu*................................... 1192

— Synthèse d'hétérocycles polycycliques bihétéroatomiques à partir du benzo-(*b*) furyl-2 lithium; par MM. *Paul Cagnlant* et *Louis Perrin*.................................. 1196

— Influence de l'isomérie *cis* et *trans* d'un composé éthylénique chirat sur l'induction asymétrique; par MM. *Daniel Cabaret* et *Zoltan Welvart*......................... 1200

— Détermination de la configuration absolue du diméthyl-2.2 tétralol-1 et du diméthyl-2.2 indanol-1; par MM. *Philippe Brtaucourl*, *Jean-Paul Guetté* et *Alain Horeau*......... 1203

— O-méthylation d'amides secondaires par le fluorosulfonate de méthyle; par MM. *Sylvestre Julia* et *Richard J. Ryan*................ 1207

— Étude de solutions acétiques de tétrachlorure d'étain anhydre par l'intermédiaire de la fonction d'acidité H_o de Hammett; par MM. *Jacques Guenzet*, *Marcel Camps el Alain Toum*................................ 1211

— Action d'amines aromatiques N-alkylées sur des sels d'aryl-4 méthylthio-3 dithiole-1.2 ylium; par MM. *Gérard Le Coustumer* et *Yves Mollier*........................... 1215

— Action de quelques métaux carbonyles sur des composés de structure fluorénique et indénothiophénique; par MM. *Gérard Brule* et *Jean-Yves Le Bthan*................. 1218

— Cycloaddition des diazométhane et diazoéthane aux esters cinnamylidènes maloniques. Thermolyse des pyrazolines obtenues; par MM. *Jacques Martelll* et *Robert Carrié*...... 1222

— Action du césium sur la pipéridine en présence de benzène. Utilisation du système césium-pipéridine-benzène dans des réactions de métallation; par M. *Noël Colllgnon*..... 1225

— Obtention sélective d'énolates cétoniques les moins substitués, par action des magnésiens dans l'hexaméthylphosphorotriamide sur des esters; par MM. *François Huet*, *Gérard Emptoz* et *Alain Jubier*.................. 1229

— α-(alkylthio) aldéhydes et β-(alkylthio) ènamines dérivées; par M. *Pierre Duhamel*, M[me] *Lucette Duhamel* et M. *Joë Chauvin*... 1233

— Sur la synthèse de la N-méthyldibenzo-(*c*, *h*) phénothiazine; par MM. *Pierre Jacquignon* et *Jacques André*......................... 1301

— Un cas de participation dans la désamination nitreuse d'une amine β-allénique; par MM. *Jean-Pierre Dulcère*, *Maurice Santelli* et *Marcel Bertrand*......................... 1304

— Stéréochimie de la condensation aldolique : réaction d'un énolate magnésien sur le benzaldéhyde; par MM. *Jacques-Émile Dubois* et *Pierre Feilmann*......................... 1307

— Orientation des additions d'organométalliques sur les carbonyles conjugués : influence de la mollesse des réactifs; par M[lle] *Odile Elsenstein*, MM. *Jean-Michel Lefour*, *Christian Mlnol Nguyên Trong Anh* et *Georges Soussan*..... 1310

— Synthèse d'analogues du cannabichromène dérivant de la phloroacétophénone; par MM. *Georges Combes*, *Jean-Louis Montero* et *François Winlernltz*.................... 1313

— Nouvelle voie de synthèse d'amines cycliques β-fluorées; par MM. *Roger Guedj*, *Roger Nabet* et *Tamsir Wade*..................... 1317

— Synthèses de composés hétérocycliques à partir des cyano- et dicyano-sélénophènes; par MM. *Philippe Chauvin*, *Jean Morel*, *Claude Paulmier* et *Paul Pastour*................ 1347

— Méthylène-indolines, indolénines et indoléniniums. Action de réactifs oxydants. Hémisynthèse de la vincamine; par M[me] *Georgette Hugel*, MM. *Jean Lévy* et *Jean Le Men*..... 1350

— Étude de l'équilibre des formes associées du brome dans l'α - bromuration de l'acide acétique; par MM. *Bernard Hecquet* et *Jean Landais*.............................. 1353

— Synthèse des acides bromo et dibromométhylène-succiniques (bromoitaconiques); par M[me] *Marcelle Levas* et M. *Émile Levas*......... 1357

— Description et propriétés d'un aminoacide trihydroxylé : *N*-[tris (hydroxyméthyl) méthyl] alanine; par M[lle] *Jacqueline Galsomias*, MM. *Claude Frezou* et *Pierre Vieles*........ 1392

— Synthèses des benzo-(*b*) sélénophènes substitués à partir des dihydro-2.3 oxo-3 benzo-(*b*) sélénophènes et étude de la réaction de substitution électrophile de quelques polyméthyl-benzo-(*b*) sélénophènes ainsi obtenus; par MM. *Paul Cagnianl* et *Gilbert Kirsch*.... 1394

— Orientation hautement stéréosélective des synthèses d'α-aminoalcools R* R* à partir d'α-aminocétones; par MM. *Antoine Gaset* et *Armand Lattes*.......................... 1398

— Réactivité des diaryl et dialkylchlorophosphates vis-à-vis du mercaptoéthanol; par MM. *Michel Dreux*, *Jacques Chenault* et *Philippe Savignac*...................... 1401

— Réactivité des alcoolates en milieu hexaméthylphosphatotriamide alcoylations sélectives des alcools α-acétyléniques; par MM. *Jean-Claude Combret*, *Bernard Moraud* et *Yves Leroux*............................ 1404

— Réaction du dichlorocarbène avec les éthoxy-1 diènes-1.3. Synthèse de composés carbonylés diéthyléniques ou β-cyclopropaniques; par M. *Jean-Paul Gouesnard*................. 1407

Pages

— Déshydratation de diols naphto-(2.3 *c*) furanniques bisecondaircs; par MM. *Yves Lepage* et *Daniel Villessot* 1410
— Sur la préparation de spirophosphoranes à liaison P — H à partir de quelques α-amino-acides; par MM. *Aurelio Munoz*, *Max Koenig*, *Bernard Garrigues* et *Robert Wolf*. 1413
— Synthèse et étude de quelques spiro[camphre : indanones] et spiro[camphre : indanes]; par MM. *Jean Sotiropoulos* et *Guy Pasut* 1454
— Résonance magnétique nucléaire du ^{13}C de produits naturels et apparentés XII et IV. Stéroïdes fluorés; par MM. *Gabor Lukacs*, *Xavier Lusinchi*, *Edward W. Hagaman*, *Brian L. Buckwaller*, *Fred M. Schell* et *Ernest Wenkert* 1458
— Synthèse de tétrazines dihydropyranniques; par M. *Olivier Riobé* 1462
— La diphényl-1.3 naphto-(2.3 *c*) furanne quinone-5.8; par MM. *Yves Lepage* et *Daniel Villessot* 1466
— Synthèse de l'acétyl-3 méthyl-2 cyclohexènc-2 one; par MM. *Marc Bonnet* et *François Winternitz* 1469
— Obtention de dérivés de l'hétéroyohimbane à partir de la corynanthéine; par MM. *Léon Djakouré*, *François-Xavier Jarreau*, *Robert Goutarel* et *Maurice-Marie Janot* 1520
— Concentration des constituants insaponifiables des huiles par extraction liquide-liquide; par MM. *Habib Kallel* et *Charles Paquot* 1524
— Configurations absolues des méthyl-2 tétralol-1 *cis* et *trans*, et de la méthyl-2 tétralone-1; par MM. *Alain Schoofs*, *Jean-Paul Guetté* et *Alain Horeau* 1527
— Préparation d'époxyaldéhydes et hémiacétals α-chlorés par réduction sélective des esters glycidiques α-chlorés; par MM. *Philippe Coutrot*, *Jean Villieras* et *Jean-Claude Combret*. 1531
— Synthèse de quinones polycycliques par carbanions; par MM. *Yves Lepage* et *Alain Vérine*. 1534
— Oxydation anodique d'acides insaturés; par M. *André Laurent*, Mme *Éliane Laurent* et M. *Marc Thomalla* 1537
— α-fluoro α-formylcétones et ester : préparation et étude de quelques dérivés; par M. *Élias Elkik* et Mlle *Michèle Oudotte* 1579
— Sur une nouvelle voie d'accès aux alcoxytriorganoétains; par MM. *Joël Pijselman* et *Michel Peregre* 1583
— Déshydratation intramoléculaire de β ou γ-hydroxyesters et de β-hydroxylactones par le dicyclohcxylcarbodiimide et le diphénylcarbodiimide; par MM. *Christian Alexandre* et *Francis Rouessac* 1585
— Sur la nature des isomères formés dans la décomposition thermique de certains photooxydes *méso* d'anthracènes disubstitués en *méso*; par MM. *Jean Rigaudg*, *Michel Moreau* et *Nguyen Kim Cuong* 1589
— Les perhydrosélénazines-1.3; par MM. *Claude Draguet* et *Marcel Renson* 1637
— Réactions des vinylogues de thioamides avec quelques oxydants et l'oxyde de benzonitrile; par MM. *Maurice Bard*, *Gug Duguag* et *Hervé Quiniou* 1641
— Sélénolo-[2,3-c] et sélénolo-[3,2-c] pyridines; par MM. *Francis Outurquin*, *Claude Paulmier*, *Jean Morel* et *Paul Pastour* 1696

Pages

— Formation d'hétérocycles séléniés par action d'hydrogène sélénié sur un mélange amine-formaldéhyde; par MM. *Claude Draguet*, *Henri Della Fiorentina* et *Marcel Renson*... 1700
— Synthèse de pyrrolo-[1.2-*d*] triazines; par Mlle *Christiane Jaureguiberry* et M. *Bernard Roques* 1703
— Fixation de l'azote moléculaire sur les composés organiques en présence de dérivés du « titanocène »; par MM. *Alain Dormond*, *Jean-Claude Leblanc*, *François Le Moigne* et *Jean Tirouflel* 1707
— Condensation de quelques aldéhydes avec l'O-bcnzoylanilino-3 propanamidoxime; par Mlle *Huguette Gonçalves*, Mme *Maryse Bon*, MM. *Jean Barrans* et *Christian Foulcher*... 1711
— Id. avec l'O-benzoylorthoaminobenzamidoxime; par Mlle *Huguette Gonçalves*, Mme *Maryse Bon*, MM. *Jean Barrons* et *Christian Foulcher* 1750
— Sur deux nouveaux composés : les acétates thioacétates de calcium et de strontium; par M. *Maurice A. Bernard* et Mlle *Marie-Madeleine Borel* 1743
— Ralentissement de l'hydrolyse basique d'un amide par le diméthylsulfoxyde; par Mlle *Viviane Gani* et Mme *Paule Viout* 1746
— C-arabinosylation de l'apigénine; par M. *Jean Chopin*, Mlles *Marie-Claire Biol* et *Marie-Louise Bouillant* 1840
— Transpositions sigmatropiques [1.5] d'alcools secondaires vinylcyclopropaniques *cis*; par MM. *François Collonges* et *Gérard Descotes*.. 1843
— Réaction de l'hydrogène sulfuré avec quelques cétones α-cyclaniques; par MM. *Daniel Paquer* et *Jean Vialle* 1846
— Action des organométalliques sur le perchlorate de triméthyl-2.4.6 pyrylium; par MM. *Jean Royer*, *Abbas Safleddine* et *Jacques Dreux* 1849
— Existence de zones d'anisotropie dans les molécules complexées par le $(DPM)_3Eu$. Applications à l'étude conformationnelle d'alcoxy-2 tétrahydropyranne ou chromanne; par M. *Daniel Couturier*, Mlle *Marie-Claude Fargeau* et M. *Pierre Maille* 1853
— Action d'halogénurcs propargyliques et alléniques sur le magnésium et le triméthylchlorosilane en présence d'hexaméthylphosphorotriamide. Synthèse du triméthylsilylallène; par MM. *Georges Mérault*, *Paul Bourgeois* et *Jacques Dunoguès* 1857
— Stéréochimie de la réduction de quelques ferrocénylcyclohexénones par les hydrures organostanniques; par MM. *Henri Patin* et *Jean-Yves Le Bihan* 1861
— Chlorosulfates et sulfates neutres d'aryle et d'alkyle. Action du chlorure de sulfuryle sur quelques alcools; par MM. *Mir Hedayatullah*, *Jean-Claude Lévêque* et *Léon Denivelle* 1937
— Remarques sur la préparation et l'absorption dans l'ultraviolet moyen de quelques N-nitro-2 benzyloximes; par MM. *Panos Grammaticakis* et *Raoul Boyer* 1941
— Addition 1-4 des cuprates magnésiens et lithiques sur la mésityl-1 méthyl-3 butènc-2 one. Mise en évidence des énolates cuivreux intermédiaires; par Mme *Henriette Rivière* et M. *Ping-Wah Tang* 1944

Pages

— Une nouvelle synthèse du système 6 H-pyrido-(4.3 *b*) carbazolique; par MM. *François Le Goffic, Alain Gougette* et *Alain Ahond*.................................. 1948

— Réactivité comparées des isomères cycle-chaîne de quelques acides et esters γ-aldéhydes succiniques α-gem-disubstitués vis-à-vis des organomagnésiens; par MM. *Hervé des Abbayes, François Salmon-Legagneur* et Mme *Cécile Neveu*.................................. 1950

— Transposition d'éthers d'allyle et de fluorovinyle à basse température. Synthèse d'acides esters ou amides α-chloro α-fluoro γ-éthyléniques; par MM. *Jean F. Normant, Olivier Reboul, Raymond Sauvetre* et *Jean Villieras*. 1954

— Préparation de quelques oximes O-méthylées dérivées de la naphtoquinone-1.4; par MM. *Jean-François Chantot* et *Alain Dargelos*.... 2001

— Synthèse et caractéristiques spectroscopiques de quelques anhydrobases benzothiazoliniques; par MM. *Jean Carrière, André Samat* et *Robert Guglielmetti*...................... 2004

— Nouvelle synthèse de l'ellipticine et ses analogues structuraux; par MM. *François Le Goffic, Alain Gougetie* et *Alain Ahond*... 2008

— Préparation et analyse conformationnelle de quelques dérivés fluorés de la tétraméthyl-3.3.5.5 cyclohexanone; par MM. *Jean-Pierre Zahra* et *Bernard Waegell*........... 2010

— Réaction de l'iodure de méthyl-calcium sur la diisopropylcétone; par MM. *Maurice Chastrette* et *Robert Gauthier*............... 2013

— Stéréochimie de la réaction des bases de Schiff avec les organométalliques alléniques; par MM. *Jean-Louis Moreaa* et *Marcel Gaudemar*.................................. 2015

— Étude des carbanions de benzyloxyacétonitriles substitués; formation de composés carbonylés; par MM. *Sylvestre Julia, Bernard Cazes* et *Chanh Huynh*.................. 2019

— Étude de pyridines substituées en milieu acide. Influence de la fixation de protons sur les déplacements chimiques et constantes de couplage; par M. *Jean-Paul Dorie*, Mmes *Simone Odiot* et *Maryvonne-L. Martin*.. 2022

— Synthèse de nouveaux dérivés de l'H-4.5 oxadiazoline-1.2.4; par MM. *Théophile N'Gando M'Pondo, Christian Malavaud* et *Jean Barrans*.......................... 2026

— Obtention de dérivés du nor-17 yohimbane à partir de la corynanthéine. Réactivité d'un ester β-aldéhydique vis-à-vis d'une double liaison vinylique dans les conditions de la mercuration; par MM. *Maurice-Marie Janot, Léon Djakouré, François-Xavier Jarreau* et *Robert Goutarel*........................ 2077

— Étude des conditions d'accès aux benzo (1) furo (2,3-*d*) pyridazines. Dérivés benzofuranniques disubstitués; par MM. *Max Robba* et *Michel Cugnon de Sévricourt*............ 2081

— Sur les beptadiynes-1.6 disubstitués en 4 par des groupements acétyles, éthoxycarbonyles et nitriles; par MM. *Dominique Plouin* et *René Glénat*.................. 2084

— Isomérisation d'acétals cycliques. Synthèse d'acétyl tétrahydrofurannes substitués; par MM. *Daniel Chambenois* et *Guy Mousset*... 2088

— Chloration des alcènes dans le diméthylformamide : préparation de dérivés *cis*-1.2 disubstitués du cyclohexane et du cyclopentane par l'intermédiaire de chlorures d'iminium (ou immonium); par MM. *Serge Masson, André Thuillier* et *Didier Villemin*......... 2092

— Sur une nouvelle synthèse de la (±)-triméthylbraziline; par M. *Berdj Serge Kirkiacharian*.................................. 2096

— La synthèse d'un céto-4′ désoxynucléoside; par MM. *Kostas Antonakis* et *Jean Herseovici*. 2099

— Sur la sélectivité de la préparation d'hydrocarbures éthyléniques *cis* ou *trans* à partir de diols érythro et thréo; par M. *Michel Guisnet*, Mme *Irène Plouzennec* et M. *Raymond Maurel*.................................. 2102

— Réactivité des ylures-carbanions issus de l'addition 1-4 des cuprates organiques sur les oxydes et sulfures de phosphines acétyléniques. Formation des alcools allyliques par addition de l'aldéhyde benzoïque sur ces intermédiaires; par MM. *Michel Simaltg* et *Joaquim José Moura Ramos*............. 2105

— Réactivité du système allénique dans quelques réactions sigmatropiques d'ordre (3-3); par MM. *Pierre Cresson* et *Michel Huché*... 2108

— Synthèse dans la série des polycétones-δ; par Mme *Jacqueline Férard-Brunner*, MM. *Maurice Keravec* et *Pierre-François Casals*. 2111

— Action du chlorure de nitrosyle sur le diphényl-1.1 propène-1; par MM. *Gérard Belot* et *Roger Perrot*.................... 2115

— Dérivés allyliques deutériés, crotyliques et α-méthallyliques de l'étain; par Mme *Élisabeth Matarasso-Tchiroukhine* et M. *Paul Cadiot*.................................. 2118

— Contributions à l'étude des mécanismes des réactions de Diels et Aider : importance de l'effet stérique des substituants des diènes; par MM. *Serge Geribaldi, Gilbert Torri* et *Marcel Azzaro*........................... 2121

— Étude comparative de l'action de l'oxytrichlorure de phosphore sur l'oxychlorure de titane et sur quelques trichlorures monoalcanoates de titane; par MM. *Bernard Viard* et *Jacques Amaudrut*...................... 2175

— Synthèse du [1]-benzosélénophéno-[3.2-*b*] thiophène et étude de sa substitution électrophile; par MM. *Gilbert Kirsch* et *Paul Cagniant*.................................. 2179

— Influence de la nature du groupement amine sur la stéréosélectivité des réductions d'amino-2 cyclohexanones; par M. *Christian Bénard*, Mlle *Marie-Thérèse Maurette* et M. *Armand Lattes*.................................. 2182

— Hydrocarbures formés par le craquage thermocatalytique de l'acide stéarique en présence de montmorillonite; par Mme *Odette Sieskind* et M. *Gug Ourisson*............. 2186

— Alcaloïdes stéroïdiques (CXLIV). Isomérisation spinale des aminostéroïdes (XIII). A propos de l'effet directeur des isomérisations spinales en série stéroïde : isomérisation des amino-3 D-homostéroïdes; par MM. *François Frappier, Jean Boivin* et *François-Xavier Jarreau*.................................. 2190

— Synthèse de C-nucléosides. III. Tri-O-benzoyl-2′.3′.5′-D-arabinofurannosyl-nitrile et imidazole; par MM. *Gilles Barnathan, Tam Huynh Dinh*, Mme *Annie Kolb* et M. *Jean Igolen*.............................. 2192

— Étude de la deutériation de l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT) par spectroscopie

Pages

infrarouge; par M[mes] *Marie-Thérèse Quemeneur, Françoise Marsault* et M. *Gérard Jean Martin* 2194

— Mécanisme de la réaction des alkylamines avec les sels de N-(aryl-3 méthylthio-3 allylidène) dialkylammonium. Transamination des sels de N-(dialkylamino-3 aryl-3 allylidène) dialkylammonium; par M. *Alain Reliquet*, M[lle] *Françoise Clesse* et M. *Hervé Quiniou* 2198

— Mise en évidence d'un équilibre imine-énamine par hydroboration des imines de quelques cyclohexanones; par MM. *Jacques Gore* et *Michel Montary* 2202

— Formation des oxydes de phosphine à fonctions di et tri-carbonylées par hydrolyse acide des oxa-1, oxo-4 P^V phosphorinnes-4. Accès aux aza-1, oxo-4 P^V phosphorinnes substituées; par M[me] *Rose Fugnitto*, MM. *Mohamed Habib Mebazaa* et *Michel Simally*. 2206

— Action des aminophosphines sur quelques amidrazones; par MM. *Yves Charbonnel* et *Jean Barrans* 2209

— Accès à la série naphtacénique; par M. *Yves Lepage* et M[me] *Lucette Lepage-Lomme* 2212

CHIMIE DE COORDINATION. — Étude dipolemétrique de quelques complexes à liaison de coordination P → B; par MM. *Marc Pradayrol, Jean-Pierre Fayet, Gérard Jugie* et *Jean-Pierre Laussac* 260

— Préparation et propriétés d'un cyanure mixte de cuivre (I) et (II); par MM. *Charles Kappenstein* et *René Hugel* 362

— Quelques données sur des complexes moléculaires du vanadium (IV) et du manganèse (II) avec le groupement PH_2O_2; par MM. *Jean Sala-Pala, René Kergoat* et *Jacques-E. Guerchais* 595

— Sur la décomposition thermique des solutions aqueuses d'aquopentacyanoferrate (II) et de di-μ-cyano-octacyanodiferrate (II) de sodium; par M. *Guy Emschwiller* 1500

— Les complexes d'addition du phosphite de méthyle et des bromoboranes
$(CH_3O)_3P \rightarrow BH_{3-n}Br_n$:
synthèse et analyse structurale par spectrographie de résonance magnétique nucléaire (^{31}P, ^{11}B et ^{1}H); par MM. *Gérard Jugie* et *Jean-Pierre Laussac* 1668

Chimie biologique

— Synthèse de quelques stérols à 26 atomes de carbone; par M. *Alain Métayer*, M[lle] *Jacqueline Viala*, MM. *Antonio Alcaide* et *Michel Barbier* 662

— Dépolymérisation, par voie chimique ménagée, du lipide β-hydroxybutyrique (ou PHB) de *Bacillus megalerium*. Étude des polymères; par MM. *Bernard Haultecœur, Michel Jolivet* et *Raymond Gavard* 1957

II. — AUTEURS

MM. Pages

A

ABDEDDAÏM (Khelifa) et Jean-Maurice VERGNAUD. — Méthode couplant l'inversion du sens du gaz et la programmation de température durant l'inversion.......... 1896
ABDELHADI (Aziz). — Voir *Hyspeckd* (Mme *Ludmilla*) et *divers*.................... 341
ABELLO (Louis) et Florin MARGINEANU. — Grandeurs thermodynamiques relatives à la fusion de l'azoture d'hydrazinium N_5H_5. 916
ABENHAÏM (David). — Voir *Namy* (*Jean-Louis*) et *David Abenhaïm*................ 803
AHOND (Alain). — Voir *Le Goffic* (*François*) et *divers*......................... 1948, 2008
ALCAIDE (Antonio). — Voir *Métayer* (*Alain*) et *divers*.............................. 662
ALEXANDRE (Christian) et Francis ROUESSAC. — Déshydratation intramoléculaire de β ou γ-hydroxyesters et de β-hydroxylactones par le dicyclohexylcarbodiimide et le diphénylcarbodiimide......... 1585
ALLAIS (Gérard), Claude MICHEL et Bernard RAVEAU. — Contribution à l'étude pyrochlores de thallium non stœchiométriques $Tl_{1+x}(Ta_{1+x}W_{1-x})O_6$..................... 1625
ALLIBERT (Mme Michel), née Colette NALLIN et M. Jean DRIOLE. — Estimation du diagramme de phases du système Nb-W. 490
AMAUDRUT (Jacques). — Voir *Viard* (*Bernard*) et *Jacques Amaudrut*............ 2175
AMINOU (Taofiki). — Voir *Lambla* (*Morand*) et *divers*.............................. 1555
AMMAR (Mahmoud), Alexandre LAFORGUE et Mme Denise LAFORGUE-KANTZER. — Sur l'effet magnétoélectrique des solutions alcalines.............................. 2140
AMOSSE (Jean), Robert DURAND, Mmes Bernadette NGUYEN et Marie-Jeanne BARBIER. — Étude par une méthode de triple impulsion galvanostatique de la capacité différentielle d'une interface polarisée....... 1720
ANDRÉ (Jacques). — Voir *Jacquignon* (*Pierre*) et *Jacques André*.................. 1301
ANDRÉ (Jean-Claude). — Voir *Muller* (*Jean*) et *divers*.............................. 566
ANDRIEUX (Jean). — Voir *Anker* (*Daniel*) et *divers*.............................. 650
ANKER (Daniel), Jean ANDRIEUX, Maurice BARAN-MARSZAK et Darius MOLHO. — Recherches dans la série de l'acide 2 H-chromène carboxylique-3. Détermination de la position réactive du perchlorate de méthoxycarbonyl-3 benzopyrylium... 650
ANTINELLI (Jean-Pierre) et Michel R. PÂRIS. — Sur l'obtention, la stabilité thermique et la structure de polychélates métalliques.............................. 51
ANTONAKIS (Kostas) et Jean HERSCOVICI. — La synthèse d'un céto-4′ désoxynucléoside. 2099

MM. Pages

ANTONIK (Stanislas). — Voir *Baillet* (Mlle *Christiane*) et *divers*.................... 146
ARBUS (Mme Jacques), née Andrée COURBON. — Voir *Fournier* (Mme *Marie-Thérèse*) et *divers*.............................. 1057
ARMAND (Joseph). — Voir *Bassinet* (*Philippe*) et *divers*.............................. 189
— Voir *Convert* (Mlle *Odile*) et *divers*......... 296
ARMAS (Benigno) et Félix TROMBE. — Dépôts chimiques, en phase gazeuse, de borures de niobium et de tantale........... 1134
ARNAUD (René), Jacques RONAYETTE et Jacques LEMAIRE. — Isomérisation photosensibilisée des azobenzènes........... 2144
ATEYA (Kamal), Bernard CHABERT, Jacques CHAUCHARD et Georges EDEL. — Détermination du point de transition vitreuse d'un polymère par étude de rétention de vapeurs.............................. 506
AUBAGNAC (Jean-Louis), José ELGUERO, Mme Berthe RÉRAT, MM. Claude RÉRAT et Yoshiaki UESU. — Structure du perchlorate de phényl-1, tétraméthyl-2.3.5.5 pyrazolinium-2.............................. 1192
AUBINEAU (Claude). — Voir *Bollinger* (*Jean-Claude*) et *Claude Aubineau*.......... 2155
AUBRY (André), Michel MARRAUD, Jean PROTAS et Jean NÉEL. — Détermination de la structure cristalline de la N-méthylamide de l'acide pyro-L-glutamique............... 1378
AUBRY (Jacques). — Voir *Brice* (*Jean-François*) et *divers*.............................. 2166
— Voir *Demoisson* (*Gilbert*) et *divers*........... 1629
— Voir *Molle* (*Jean-Pierre*) et *divers*........... 1814
— Voir *Parmentier* (*Michel*) et *divers*.......... 1681
AUBY (René). — Voir *Cadoret* (Mme *Michelle*) et *divers*.............................. 1013
AUCOUTURIER (Marc). — Voir *Laurent* (*Jean-Pierre*) et *divers*.................... 1549
— Voir *Vassel* (*Alain*) et *divers*............... 494
AUDEBERT (Roland). — Voir *Lety-Sistel* (Mme *Chantal*) et *divers*.................... 256
AUGER (Yves). — Voir *Fischer* (*Jean-Claude*) et *divers*.............................. 1446
AUROUX (Mme Jean-Louis), née Aline DÉROSIER, MM. Jean-Marie BLANCHARD, Jean-Marie LÉTOFFÉ, Bernard MENTZEN et Michel PROST. — Préparation du trisulfure de potassium K_2S_3 et étude radiocristallographique à partir du diagramme de diffraction X obtenu par la méthode des poudres.............................. 1297
AVERBUCH (Mme Pierre), née Marie-Thérèse POUCHOT. — Voir *Raholison* (Mme *Claire*) et Mme *Marie-Thérèse Averbuch-Pouchot*.............................. 1066
AVIGNANT (Daniel) et Jean-Claude COUSSEINS. — Les systèmes $TlF-HfF_4$ et $TlF-ZrF_4$.............................. 631

MM. Pages

AYEDI (Férid). — Voir *Touzain* (*Philippe*) et *Férid Ayedi* 1911
— Voir *Touzain* (*Philippe*) et *divers* 699
AZOU (Pierre). — Voir *Conophagos* (*Élie*) et *divers* 35, 480
— Voir *Galland* (*Jacques*) et *divers* 931
— Voir *Hyspecká* (Mme *Ludmilla*) et *divers* 341
AZZARO (Marcel). — Voir *Geribaldi* (*Serge*) et *Marcel Azzaro* 2121
AZZOPARDI (Marx), Alain GALERIE et Jean BESSON. — Oxydation du titane par le mono-oxyde d'azote 181

B

BACHA (Arderrahman), Mmes Catherine CHATILLON-COLINET, Annick PERCHERON et M. Jean-Claude MATHIEU. — Mesures calorimétriques de la chaleur de dissolution du gadolinium dans l'étain. Détermination de l'enthalpie de formation du composé défini $GdSn_3$ 680
BADAUD (Jean-Paul) et Jean OMALY. — Préparations et propriétés d'un nouveau pyrochlore $Pb_2Os_2O_6$ 178
BAILLET (Mlle Christiane), MM. Lucien DELFOSSE, Stanislas ANTONIK et Michel LUCQUIN. — Nouvelle méthode pour l'étude de la combustion des macromolécules. Comparaison du polystyrène pur et du polystyrène ignifugé 146
BALDÉ (Lamine). — Voir *Julien* (*René*) et *divers* 382
BALEUX (Bernard). — Dosage colorimétrique d'agents de surface non ioniques polyoxyéthylènes à l'aide d'une solution iodo-iodurée. 1617
BALLY (Mlle Renée) et M. Jean-Paul MORNON. — Étude de la structure cristalline de la phénylamino-2 phényl-5 thiazolinone-4. 609
BARAN-MARSZAK (Maurice). — Voir *Anker* (*Daniel*) et *divers* 650
BARBERON (Michel). — Voir *Nardin* (*Mario*) et *divers* 2168
BARBIER (Mme Jean-Claude), née Marie-Jeanne ANDRIEUX. — Voir *Amosse* (*Jean*) et *divers* 1720
BARBIER (Michel). — Voir *Métayer* (*Alain*) et *divers* 662
BARBOSA (Antonio). — Voir *Marchon* (*Jean-Claude*) et *Antonio Barbosa* 1438
BARD (Maurice), Guy DUGUAY et Hervé QUINIOU. — Réactions des vinylogues de thioamides avec quelques oxydants de l'oxyde de benzonitrile 1641
BARDOLLE (Jean). — Voir *Biaise* (*Bernard*) et *Jean Bardolle* 47
BARNATHAN (Gilles), TAM HUYNH DINH, Mme Annie KOLB et M. Jean IGOLEN. — — Synthèse de C-nucléosides. III. Tri-O-benzoyl - 2'.3'.5'. - D - arabinofurannosyl-nitrile et imidazole 2192
BARON (Mme Daniel), née Marie-Hélène de Larré de LA DORIE, M. Jacques CORSET, Mlles Christiane de LOZÉ et Marie-Louise JOSIEN. — Étude, par spectrométrie de vibration, de l'influence des sels sur la structure du N, N-diméthylacétamide liquide : interactions dipôle-dipôle et ions-dipôle 1321
BARONNET (François). — Voir *Muller* (*Jean*) et *divers* 566, 1772

MM. Pages

— Voir *Rondeau* (*Jacques-Antoine*) et *divers*. 668, 1717
BARRAL (Gérard) et Jean-Claude SOHM. — Estimation de l'enthalpie libre de formation des composés de formule X—CO—Y 745
— Réactions d'échange entre certains sels de cuivre (II) et l'anhydride acétique 909
BARRANS (Jean). — Voir *Charbonnel* (*Yves*) et *Jean Barrans* 2209
— Voir *Gonçalves* (Mlle *Huguette*) et *divers*. 1711, 1750
— Voir *N'Gando M'Pondo* (*Théophile*) et *divers*. 2026
BARRET (Pierre). — Voir *Pawlowski* (*Guy*) et *divers* 1768
BARRET (Pierre), Jean-Claude COLSON et Michel LAMBERTIN. — Mécanisme de résorption du métal par les processus d'annihilation des lacunes dans les réactions d'oxydation ou de sulfuration des métaux et relation avec l'effet Kirkendall 927
BARTHOMEUF (Mlle Denise). — Voir *Ha* (*Baik-Hyon*) et *divers* 1017
BASSINET (Philippe), Jean PINSON et Joseph ARMAND. — Structure de la leukazone, une oxatriazine supposée 189
BASTICK (Mme Jack), née Marthe MOREAU. — Voir *Hestin* (*Guy*) et Mme *Marthe Bastick*. 1605
BASTICK (Mme Jack), MM. Daniel DUPREZ, Jean-Marie PERROT et Michel ROQUES. — Détermination des isothermes d'adsorption par chromatographie. Élimination des fronts raides 248
BASTIDE (Jean-Pierre), Eliezer RAPOPORT et Mme Christiane LORIERS-SUSSE. — Courbe de fusion du nitrate de sodium entre 40 et 80 kbar 562
BASTIEN (Paul). — Voir *Conophagos* (*Élie*) et *divers* 35, 480
— Voir *Galland* (*Jacques*) et *divers* 931
— Voir *Hyspeckd* (Mme *Ludmilla*) et *divers* 341
BASTOS (Mme Helena), MM. André FONTANA et René WINAND. — Proposition d'une nouvelle méthode d'identification et de détermination de la stabilité de complexes présents dans des mélanges de sels fondus, par spectrophotométrie d'absorption. 1961
BATHIE (Roger). — Voir *Dalichaouch* (Mlle *Scheherazade*) et *divers* 275
BATICLE (Mme Jacques), née Anne-Marie GUINARD, MM. Philippe LEMASSON, René RUDELLE, Pierre VENNEREAU et Jacques VERNIÈRES. — Chronoampérométrie à variation linéaire de potentiel : effets des isothermes d'adsorption sur la formation d'un film superficiel soluble chimiquement... 579
BATICLE (Mme Jacques), MM. René RUDELLE, Daniel SCHUHMANN, Pierre VENNEREAU et Jacques VERNIÈRES. — — Chronoampérométrie à variation linéaire de potentiel : transfert électronique irréversible conduisant à la formation d'un film superficiel soluble chimiquement 27
BAUD (Gilbert). — Voir *Feneyrol* (*Jean-Yves*) et *divers* 1059
BAUER (Mme Daniel), née Denise ROUILLARD et M. Manuel BOUCHET. — Comportement électrochimique d'hydrocarbures polynucléaires dans l'acide sulfurique concentré. 828
BAUER (Josef) et Jean DEBUIGNE. — Sur les borocarbures de dysprosium 1271

MM. Pages

BECK (Gérard). — Voir *Moreaux* (*François*) et *Gérard Beck*........................ 1788
BECKER (Pierre), Henry BRUSSET et Mme Hélène GILLIER-PANDRAUD. — Structure cristalline du pyrogallol à — 150°C. 1043
BEDON (Philippe). — Voir *Martin-Garin* (Mme *Régina*) et *divers*.................. 676
BEDON (Philippe) et Pierre DESRÉ. — Densité du bismuth et des alliages bismuth-zinc à l'état liquide.................... 40
BEINER (Jean-Marc) et André THUILLIER. — Préparation d'acides dithiocarboxyliques saturés et de leurs esters................. 642
BELLE (Jacques). — Voir *Bothorel* (*Pierre*) et *divers*.............................. 1541
BELOT (Gérard) et Roger PERROT. — Action du chlorure de nitrosyle sur le diphényl-1.1 propène-1...................... 2115
BENAÏM (Jean). — Voir *Rouslan* (*Jean-Louis*) et *divers*............................ 537
BÉNARD (Christian), Mlle Marie-Thérèse MAURETTE et M. Armand LATTES. — Influence de la nature du groupement amine sur la stéréosélectivité des réductions d'amino-2 cyclohexanones.................... 2182
BENHASSAÏNE (Ali). — Sur les pentaborates hydratés de sodium et de lithium.......... 1188
— Sur de nouveaux borates hydratés de lithium.................................... 1442
— Sur les diborates hydratés de lithium et de sodium................................ 1516
— Sur les pentaborates hydratés de rubidium et de césium................................ 1933
BENSOAM (Jean). — Voir *Mathey* (*François*) et *Jean Bensoam*.................. 993, 1095
BERNARD (Daniel). — Voir *Burgada* (*Ramon*) et *divers*............................... 419
BERNARD (Daniel) et Ramon BURGADA. — Adduits 1 : 1 de la benzylidène-3 pentanedione-2.4 avec le diméthylamino-2 et le méthoxy-2 tétraméthyl-4.5 dioxaphospholane-1.3.2 ; mise en évidence d'un double mécanisme de réarrangement de la structure pentacoordinnée.......................... 888
BERNARD (Jean). — Voir *Mercier* (*René*) et *Jean Bernard*........................... 401
BERNARD (Maurice A.) et Mlle Marie-Madeleine BOREL. — Sur deux nouveaux composés : les acétates thioacétates de calcium et de strontium........................ 1743
BERNIER (Jean-Claude). — Voir *Tueta* (*Roger*) et *divers*........................... 1925
BERTHON (Guy). — Voir *Enea* (*Octavian*) et *Guy Berthon*............................... 1968
— Voir *M'Foundou* (*Étienne*) et *divers*....... 832
BERTHOU (Jean), André LAURENT et Alexandre RIMSKY. — Structure du dihydrate d'hypotaurocyamine............. 157
BERTIN (Daniel Marcel). — Voir *Lumbroso* (*Henri*) et *divers*........................ 100
BERTIN (Daniel Marcel), Mmes Colette CHATAIN-CATHAUD et Marie-Claude FOURNIÉ-ZALUSKI. — Sur les moments électriques de divers acylfurannes......... 1112
BERTIN (Daniel Marcel), Michel FERNIER et Henri LUMBROSO. — Sur les moments électriques de quelques acylpyrroles... 462, 1875
BERTRAND (Mlle Claire). — Voir *Guastalla* (*Jean*) et Mlle *Claire Bertrand*............ 1884

MM. Pages

BERTRAND (Marcel). — Voir *Dulcère* (*Jean-Pierre*) et *divers*............... 975, 1087, 1304
— Voir *Garnier* (*Roger*) et *divers*............ 318
— Voir *Monti* (*Honoré*) et *divers*............ 734
BESANÇON (Jack). — Voir *Dusausoy* (*Yves*) et *divers*.................................... 774
BESANÇON (Jack), Mlle Annie CARD, MM. Yves DUSAUSOY et Jean TIROUFLET. — Action des réactifs de Grignard sur les cétones benchrotréniques chirales................ 545
BESSE (Jean-Pierre). — Voir *Beys* (*Jean-Claude*) et *divers*........................ 857
— Voir *Bolle* (Mme *Michèle*) et *divers*......... 1051
BESSON (Jean). — Voir *Azzopardi* (*Marx*) et *divers*.................................. 181
— Voir *Caillet* (*Marcel*) et *divers*............ 1824
— Voir *Touzain* (*Philippe*) et *divers*.......... 699
BETTAHAR (Mohamed), Mme Micheline CHARPENTIER et Mlle Colette FORESTIER. — Mise en évidence et étude de la réactivité des intermédiaires α-β-dihalogénés formés lors de l'halogénation d'un éther d'énol cyclohexanique exocyclique............... 723
BEUGELMANS (René). — Voir *Thal* (*Claude*) et *divers*.................................. 532
BEUGELMANS (René), Jean-Louis FOURREY, Stephan-Dov GERO, Mme Marie-Thérèse LE GOFF, MM. Daniel MERCIER et Victorin RATOVELOMANANA. — Cycloadditions photochimiques : préparation de dérivés cyclobutaniques en série pyrimidine et hydrate de carbone.......... 882
BEYS (Jean-Claude), Alain VÉDRINE et Jean-Pierre BESSE. — Mise en évidence d'une nouvelle structure pyrochlore déficitaire en cations dans les sites 16 *c*.......... 857
BIGNEBAT (Jean) et Hervé QUINIOU. — Deutérioformylation de diaryl-2.5 trithia-1.6.6 *a* S^{IV} pentalènes et conversion des aldéhydes résultants en aryl-3 (aryl-5 dithiole-1.2 ylidène-3)-2 deutério-1 oxo-3 propanals. Spectres de RMN............... 979
BILLY (Michel). — Voir *Goursat* (*Gilbert*) et *divers*.................................... 2039
BIOL (Mlle Marie-Claire). — Voir *Chopin* (*Jean*) et *divers*........................... 1840
BISCONDI (Michel). — Voir *Lagarde* (*Patrick*) et *divers*............................... 129
BLAISE (Bernard) et Jean BARDOLLE. — — Sur la formation de germes de sulfure de manganèse au cours de la sulfuration ménagée du fer dans des mélanges H_2-H_2S......... 47
BLANCHARD (Jean-Marie). — Voir *Auroux* (Mme *Aline*) et *divers*..................... 1297
BLOCH (Jean-Michel). — Voir *Hubler* (*Jean-Claude*) et *Jean-Michel Bloch*............ 514
BLOUET (Jean) et Robert COURTEL. — Influence de l'oxydation thermique de l'aluminium sur le frottement lubrifié de l'acier contre l'aluminium.................... 1903
BODIOT (Daniel). — Voir *Dalichaouch* (Mlle *Scheherazade*)............................ 275
BODOT (Hubert). — Voir *Torri* (Mme *Juliette*) et M. *Hubert Bodot*........................ 89
BOISSIER (Mlle Michèle), MM. Émile LIGEON et Jean TOUSSET. — Diffusion de l'oxygène sous irradiation neutronique... 1876
BOISTELLE (Roland), Michel MATHIEU et Blaise SIMON. — Adsorption en solution

MM. Pages

aqueuse des ions cadmium sur les faces (100) et (111) des cristaux de NaCl ... 473

BOIVIN (Jean). — Voir *Frappler* (*François*) et *divers* ... 2190

BOIZIAU (Claude). — Voir *Nuvolone* (*Robert*) et *Claude Boiziau* ... 2029

BOLLINGER (Jean-Claude) et Claude AUBINEAU. — Détermination des paramètres viscosimétriques du poly (paradiphénylène adipamidc) à l'aide des températures de fusion ... 2155

BOLTE (Mme Jean), née Michelle LAROCHE, MM. Jean-Pierre BESSE et Michel CAPESTAN. — Étude des systèmes $M(Li_{0,5}V_{0,5})F_3$-VF_3 (M = Rb ou Cs) ... 1051

BON (Mme Pierre), née Maryse MASSOL. — Voir *Gonçalves* (Mlle *Huguette*) et *divers*. 1711, 1750

— Voir *Revel* (Mme *Monique*) et *divers* ... 430

BONNEMAY (Maurice), Guy BRONOËL, Jacques FAUCONNIER et Mme Georgette PICQ. — Cinétique de réduction de l'hydrogène sur une électrode présentant une transformation ordre-désordre ... 233

BONNET (Marc) et François WINTERNITZ. — Synthèse de l'acétyl-3 méthyl-2 cyclohexène-2 one ... 1469

BONNETAIN (Lucien). — Voir *Ozil* (*Patrick*) *et divers* ... 752

BONNIER (Étienne). — Voir *Kurlat* (*David*) et *divers* ... 1009

BONNIOL (Alain). — Voir *Carillo* (Mlle *Anna*) *et divers* ... 912

BONTE (Bernard). — Voir *Étienne* (*André*) et *Bernard Bonte* ... 983

BOOS (Jean-Yves). — Voir *Wyjadlowski* (*Thadée*) et *divers* ... 936

BORDES (Mme François), née Élisabeth BOURET et M. Pierre COURTINE. — Préparation et propriétés structurales du phosphate d'oxovanadium $V^{V}OP^{V}O_4$ ... 1375

BOREL (Jean-Pierre). — Voir *Roulet* (*Claude A.*) et *Jean-Pierre Borel* ... 2133

BOREL (Mlle Marie-Madeleine). — Voir *Bernard* (*Maurice A.*) et Mlle *Marie-Madeleine Borel* ... 1743

BORRELLY (René). — Voir *Ngo Van Bay* et *divers* ... 1552

BOTHOREL (Pierre). — Voir *Lemaire* (*Bernard*) et *divers* ... 1481

BOTHOREL (Pierre), Claude LUSSAN, Bernard LEMAIRE et Jacques BELLE. — Analyse conformationnelle des chaînes de lécithines synthétiques en couches bimoléculaires ... 1541

BOUAZIZ (Roger) et Mlle Catherine GICQUEL. — Comportement de certains flux dans la préparation de monocristaux d'oxyde de zinc ... 172

BOUAZIZ (Roger) et Mme Colette MARAINE. — Sur quelques borates anhydres de lithium $x B_2O_3 . y Li_2O$ avec $x \leq y$ ... 390

BOUCEKKINE (Abdou) et José GAYOSO. — Sur le calcul des déplacements chimiques des protons liés à un système conjugué. Application de la méthode de Hückel autocohérente $\omega' \omega'' \beta$ (MHAC $\omega' \omega'' \beta$) ... 358

BOUCHAMA (Mahmoud) et Michel TOURNOUX. — Sur les phases Tl_3SbO_5, $TlSbO_3$ ... 1576

BOUCHET (Manuel). — Voir *Bauer* (Mme *Denise*) et M. *Manuel Bouchet* ... 828

BOUGON (Roland). — Sur la formation de complexes à partir du trifluorure monoxyde de chlore et du pentafluorure de phosphore ou du pentafluorure d'uranium ... 696

BOUILLANT (Mlle Marie-Louise). — Voir *Chopin* (*Jean*) et *divers* ... 1840

BOUILLANT (Mlle Marie-Louise) et M. Jean CHOPIN. — C-xylosylation d'un mélange orientine + homo-orientine : comparaison des produits obtenus avec les lucénines de *Vitex lucens* ... 193

BOUQUET (Guy) et Bernard DUBOIS. — Sur l'étude, par mesure d'amortissement interne, de l'interférence entre recristallisation et transformation allotropique du cobalt ... 1031

BOURDAIS (Jacques). — Voir *Sabourault* (*Bernard*) et *Jacques Bourdais* ... 813

BOURGEOIS (Paul). — Voir *Mérault* (*Georges*) et *divers* ... 1857

BOURIANNES (Robert), Antoine HARDY et Numa MANSON. — Combustion d'une sphère d'aluminium et identification des phases finales ... 817

BOUTRY (Pierre). — Voir *Samanos* (*Bernard*) et *divers* ... 575

BOYER (Jean-Bernard). — Voir *Couquelet* (Mme *Joële*) et *divers* ... 422

BOYER (Michel). — Comportement électrochimique de l'isododécatungstate X ... 778

BOYER (Raoul). — Voir *Grammaticakis* (*Panos*) et *Raoul Boyer* ... 1941

BRASSY (Claude) et Jean-Paul MORNON. — Structure cristalline de la forme I du complexe-1.1 benzophénone-diphénylamine. 1728

BRAUNSTEIN (Pierre) et Jean DEHAND. — *Trans*-bis-pyridine-bis-pentacarbonylmanganate et *trans*-bis-pyridine-bis-tétracarbonylcobaltate de palladium ... 175

BREC (Raymond). — Voir *Molinié* (*Philippe*) et *divers* ... 1388

BREC (Raymond), Pierre PALVADEAU et Mme Paulette HERPIN. — Structure de l'amidoaluminate de potassium forme basse température $KAl(NH_2)_4$ ... 266

BRENET (Jean). — Voir *Laragne* (Mme *Christiane*) et *divers* ... 437

— Voir *Lemoine* (*Paul*) et *divers* ... 1

BREUIL (Mme Michel), née Hélène DERVIEUX. — Voir *Wilbert* (*Yves*) et *divers*. 782

BREUIL (Mme Michel), Mme Nicole DHERBOMEZ et M. Yves WILBERT. — Sur les propriétés électriques et la non-stœchiométrie du sesquioxyde de samarium monoclinique à haute température ... 1282

BRIAUCOURT (Philippe), Jean-Paul GUETTÉ et Alain HOREAU. — Détermination de la configuration absolue du diméthyl-2.2 tétralol-1 et du diméthyl-2.2 indanol-1 ... 1203

BRICE (Jean-François). — Voir *Motte* (*Jean-Pierre*) et *divers* ... 1814

BRICE (Jean-François), Jean-Pierre MOTTE et Jacques AUBRY. — Préparation d'un hydruronitrure de strontium : Sr_2NH ... 2166

BROCHU (Robert), Jean PADIOU et Jacques PRIGENT. — Sur les sulfures et séléniures d'uranium et des éléments Ca, Sr, Ba, Pb Eu, de type U_3X_5 (X = S, Se) ... 959

MM. Pages

BRONDEAU (JEAN). — Processus de réorientations par sauts dans des orientations discrètes d'un vecteur attaché à une molécule. 354
BRONOËL (GUY). — Voir *Bonnemag* (*Maurice*) et *divers* 233
— Voir *Momot* (Mme *Éliane*) et M. *Guy Bronoël*. 1485
BROSSAS (JEAN). — Voir *Pinazzi* (*Christian*) et *divers* 140, 502
BROSSE (JEAN-CLAUDE). — Voir *Pinazzi* (*Christian*) et *divers* 140
BROWN (ÉRIC), JOËL TOUET et Mlle ÉVELYNE GUILMET. — Une méthode générale de synthèse des γ-cétoaldéhydes à fonction cétonique protégée 987
BRULE (GÉRARD) et JEAN-YVES LE BIHAN. — Action de quelques métaux carbonyles sur des composés de structure fluorénique et indénothiophénique 1218
BRUN (ANDRÉ) et ROBERT ROSSET. — Détermination potentiométrique des constantes de dissociation acide-base de quelques acides aminés : acide pipécolique, acide hydroxy-4 pipécolique, dihydroxyphényl-alanine 1810
BRUN (BERNARD). — Voir *Rouvière* (*Jacques*) et *divers* 458
BRUN (PIERRE) et PAUL CARO. — Sur la dissolution des composés du néodyme dans un mélange $POCl_3$-D_2O 289
BRUNEAU (CLAUDE M.) et JAMES LESEC. — — Synthèse de dérivés cellulosiques réticulés par quelques N, N'-diméthyl-bis (époxy-2, 3 propyl) polyméthylènediamines 143
BRUNEAU (CLAUDE M.), JAMES LESEC et CLAUDE QUIVORON. — Étude des propriétés d'échange anionique des réticulats cellulose-N, N'-diméthyl-bis (époxy-2, 3 propyl) polyméthylènediamines 2152
BRUNET (JEAN-JACQUES). — Voir *Courtois* (*Alain*) et *divers* 2162
BRUSSET (HENRY). — Voir *Becker* (*Pierre*) et *divers* 1043
BRUSSET (HENRY), Mme HÉLÈNE GILLIER-PANDRAUD et M. ALAIN NEUMAN. — Détermination des structures à — 150°C des diméthyl-2.5 et 2.3 phénols 948
BRUSSET (HENRY), RENÉ MAHE et Mlle ANNIE DEBOICHET. — Étude des orthovanadites de quelques terres rares et de leurs solutions solides 1293
BUCKWALTER (BRIAN L.). — Voir *Lukacs* (*Gabor*) et *divers* 1458
BUDIN (JEAN-PIERRE). — Voir *Ravez* (*Jean*) et *Jean-Pierre Budin* 635
BURGADA (RAMON). — Voir *Bernard* (*Daniel*) et *Ramon Burgada* 888
— Voir *Mathis* (Mme *Raymonde*) et M. *Ramon Burgada* 1150
BURGADA (RAMON), DANIEL BERNARD et CLAUDE LAURENÇO. — Propriétés chimiques des spirophosphoranes à liaison P—H, formation en milieu acide ou basique 419
BUSETTA (BERNARD). — Voir *Courseille* (*Christian*) et *divers* 1921
BUSETTA (BERNARD), CHRISTIAN COURSEILLE, Mme FRANÇOISE LEROY et M. MICHEL HOSPITAL. — Détermination par méthode directe d'une structure à deux molécules dans l'unité asymétrique : œstrone III. 153

MM. Pages

C

CABARET (DANIEL), GEORGES PERTUISOT et ZOLTAN WELVART. — Sur le mécanisme de la réduction des alcoylidène-cyanacétate et -malononitrilo par les réactifs organomagnésiens 972
CABARET (DANIEL) et ZOLTAN WELVART — Influence de l'isomérie *cis* et *trans* d'un composé éthylénique chirat sur l'induction asymétrique 1200
CADE (ALAIN), MICHEL RIBES, ÉTIENNE PHILIPPOT et MAURICE MAURIN. — Structure cristalline du thiosilicate de sodium $Na_6Si_2S_{10}$ 1054
CADIOT (PAUL). — Voir *Matarasso-Tchiroukhine* (Mme *Élisabeth*) et M. *Paul Cadiot* 2118
CADIOT (Mme PAUL) née MICHELLE SMITH. — Voir *Volfovsky* (*Claude*) et Mme *Michelle Cadiot* 62
CADORET (Mme ROBERT) née MICHELLE BOUILLET, MM. RENÉ AUBY et JACQUES VIGNAL. — Sulfuration du chlorure cuivreux par l'hydrogène sulfuré 1013
CAGNIANT (PAUL). — Voir *Muraro* (*Georges*) et *divers* 201
CAGNIANT (PAUL) et GILBERT KIRSCH. — Synthèses des benzo-(*b*) sélénophènes substitués à partir des dihydro-2.3 oxo-3 benzo-(*b*) sélénophènes et étude de la réaction de substitution électrophile de quelques polyméthyl-benzo-(*b*) sélénophènes ainsi obtenus. 1394
— Synthèse du [1]-benzosélénophéno-[3.2-*b*] thiophène et étude de sa substitution électrophile 2179
CAGNIANT (PAUL), GILBERT KIRSCH et Mme DENISE CAGNIANT. — Synthèse de la [2 H] [1]-benzosélénophéno-[3.2-*b*] thiinne, de son dérivé dihydro-3.4 et de la tétrahydro-2.3.4.5-[1] benzosélénophéno-[3.2-*b*] thiépinne 711
CAGNIANT (PAUL) et LOUIS PERRIN. — Synthèse d'hétérocycles polycycliques bihétéroatomiques à partir du benzo-(*b*) furyl-2 lithium 1196
CAGNIANT (Mme PAUL) née DENISE PLESSIS. — Voir *Cagniant* (*Paul*) et *divers* 711
— Voir *Muraro* (*Georges*) et *divers* 201
CAILLET (MARCEL), Mlle ANNICK NOULHIANE et M. JEAN BESSON. — Réaction du cyanure d'hydrogène gazeux sur le manganèse et les métaux de la triade du fer 1824
CALINAUD (PIERRE) et JACQUES GELAS. — Méthyl-2 propanetriol-1.2.3 : action de l'éthanal; spectres infrarouge et de RMN des dioxolannes et des dioxannes obtenus. 1001
CALOINE (PAUL-BERNARD). — Voir *Perrot* (*Michel*) et *divers* 104
CAMPS (MARCEL). — Voir *Guenzet* (*Jacques*) et *divers* 1211
CANTAREL (JEAN-YVES) et GÉRARD MONTEL. — Sur la nitruration du diborure de zirconium 164
CAPESTAN (MICHEL). — Voir *Boile* (Mme *Michèle*) et *divers* 1051
CARANONI (Mme ALAIN) née CLAUDE LACASSAGNE. — Voir *Oddon* (*Yves*) et *divers* 1671
CARBONNEL (Mme LUCE). — Voir *Rosso* (*Jean-Claude*) et Mme *Luce Carbonnel* 553, 1108, 1868

MM. Pages

CARBONNEL (Mme LUCE) et M. FRANCIS RAFFELINI. — Le système binaire eau-hydrogénocarbonate de rubidium........... 282
CARD (Mlle ANNIE). — Voir *Besançon* (*Jack*) et *divers*............................. 545
CARILLO (Mlle ANNA), MM. PIERRE VIELES et ALAIN BONNIOL. — Étude spectrophotométrique et dichroïsme circulaire de quelques complexes tartriques actifs d'ions de transition bivalents (variation du pH des solutions). 912
CARO (BERTRAND). — Voir *Jaouen* (*Gérard*) et *divers*................................. 902
CARO (PAUL). — Voir *Brun* (*Pierre*) et *Paul Caro*................................. 289
CARPY (ALAIN) et KJELL WALTERSSON. — Synthèse et structure cristalline de Cs_2VF_6. 405
CARRIÉ (ROBERT). — Voir *Martelli* (*Jacques*) et *Robert Carrié*........................ 1222
CARRIÈRE (JEAN), ANDRÉ SAMAT et ROBERT GUGLIELMETTI. — Synthèse et caractéristiques spectroscopiques de quelques anhydrobases benzothiazoliniques............... 2004
CASALS (PIERRE-FRANÇOIS). — Voir *Férard-Brunner* (Mme *Jacqueline*) et *divers*........ 2111
CASALS (PIERRE-FRANÇOIS) et JACQUES FRANCAIX. — Modifications chimiques sur des modèles des *cis*-1.4 polyisoprènes : synthèse de sulfures de dialkyle et étude de la formation de ponts monosulfure................... 1039
CASALS (PIERRE-FRANÇOIS), JACQUES FRANCAIX et CHRISTIAN-PIERRE PINAZZI. — Sulfonation de molécules modèles des *cis*-1-4-polyisoprènes................................ 591
CASTELLONÈSE (PAUL) et PIERRE-CAMILLE LACAZE. — Détermination des limites du domaine d'oxydoréduction en milieu anhydride sulfureux liquide.................. 2050
CATHONNET (MICHEL) et HENRI JAMES. — Sur l'émission lumineuse accompagnant la réaction lente d'oxydation du méthane à haute température............................ 1126
CATTANI (MAURO), NGUYEN-VAN-THANH et Mme INGA ROSSI-SONNICHSEN. — Fonctions d'autocorrélation du moment dipolaire du rotateur libre. Applications aux molécules d'haloformes.................. 1241
CAUBÈRE (PAUL). — Voir *Courtois* (*Alain*) et *divers*................................ 2162
CAUJOLLE (RAYMOND). — Voir *Dang Quoc Quan* et *divers*.......................... 885
CAZAUX (LOUIS). — Voir *Maroni* (*Pierre*) et *divers*........................... 528, 646
CAZES (BERNARD). — Voir *Julia* (*Sylvestre*) et *divers*................................ 2019
CECCALDI (MAURICE). — Voir *Trobriand* (Mlle *Anne de*) et *divers*................. 919
CÉOLIN (RENÉ), PARVIZ KHODADAD et GÉRARD SFEZ. — Sur une phase de formule (CeS) As_{1-x} ($0 \leq x \leq 0{,}50$) du système Ce-S-As............................... 1731
CERCIAT (BERNARD), DOMINIQUE MOUTIN et GÉRARD RIESS. — Polymérisation de monomères complexés. Influence du solvant sur la copolymérisation alternée de styrène et d'acrylonitrile.......................... 688
CHABERT (BERNARD). — Voir *Ateya* (*Kamal*) et *divers*................................ 506
CHABRIER (PIERRE). — Voir *Hoang-Phuong Nguyen* et *divers*........................ 898
CHAIGNEAU (MARCEL) et GEORGES LE MOAN. — Décomposition pyrogénée du 1.2-dibromo-1.1.2.2-tétrafluoroéthane en présence d'oxygène et de différents autres gaz oxygénés............................ 59
CHAIGNEAU (MARCEL) et Mme MONIQUE SANTARROMANA. — Action du trifluorure de phosphore sur les oxydes NiO, Co_3O_4 et Fe_2O_3.. 1830
CHAMBENOIS (DANIEL) et GUY MOUSSET. —
— Isomérisation catalytique d'acétals cycliques. Synthèse de formyl-3 tétrahydrofurannes substitués.. 715
— Isomérisation d'acétals cycliques. Synthèse d'acétyl tétrahydrofurannes substitués...... 2088
CHAMINADE (JEAN-PIERRE). — Voir *Pouchard* (*Michel*) et *Jean-Pierre Chaminade*......... 1739
— Voir *Ravez* (*Jean*) et *divers*............... 1450
CHANTOT (JEAN-FRANÇOIS) et ALAIN DARGELOS. — Préparation de quelques oximes O-méthylées dérivées de la naphtoquinone-1.4. 2001
CHAO (Mme RAMON), née FÉLISA ORTEGA, MM. MAX COSTA et ABDERRAHMANE TADJEDDINE. — Restructuration et facettage électrochimiques d'électrodes de platine à température ordinaire....................... 1613
CHAPAT (JEAN-PIERRE). — Voir *Granger* (*Robert*) et *divers*.......................... 1799
CHARBONNEL (YVES) et JEAN BARRANS. — Action des aminophosphines sur quelques amidrazones.............................. 2209
CHARBONNIER (Mme FRANÇOIS), née MARLÈNE DESBIOLLES. — Voir *Murat* (*Michel*) et Mme *Martène Charbonnier*............. 221
CHARCOSSET (HENRI). — Voir *Frety* (*Roger*) et *divers*................................ 571
CHARPENTIER (Mme ANDRÉ), née MICHELINE MORIZE. — Voir *Bettahar* (*Mohamed*) et *divers*................................ 723
CHARRIER (CLAUDE). — Voir *Roustan* (*Jean-Louis*) et *divers*........................... 537
CHASSAING (JEAN) et PIERRE JULIEN. — Fluorures ternaires de gallium et de cadmium, de gallium et de manganèse......... 871
CHASSEAU (DANIEL), JACQUES GAULTIER et CHRISTIAN HAUW. — Structure cristalline et moléculaire du complexe tétracyanoquinodiméthane, méthyl, N-méthyl, benzimidazolium, $(TCNQ)^-$, $(Me, N\text{-}Me, Bz)^+$.......... 1434
CHASTRETTE (MAURICE) et ROBERT GAUTHIER. — Réaction de l'iodure de n-hexyle sur le calcium dans le tétrahydrofuranne.... 1101
— Id. de méthylcalcium sur la diisopropylcétone.. 2013
CHATAIN (Mme ARMAND), née COLETTE CATHAUD. — Voir *Bertin* (*Daniel Marcel*) et *divers*................................ 1112
CHATALIC (ANDRÉ). — Voir *Iacocca* (*Diodoro*) et *divers*................................ 1892
CHATALIC (ANDRÉ), DIODORO IACOCCA et GUY PANNETIER. — Spectre d'absorption du monoiodure de germanium au-dessous de 2 500 Å.................................. 1784
CHATILLON (Mme CHRISTIAN), née CATHERINE COLINET. — Voir *Bacha* (*Abderrahman*) et *divers*... 680
CHAUCHARD (JACQUES). — Voir *Ateya* (*Kamal*) et *divers*......................... 506
CHAUFER (BERNARD), BERNARD SÉBILLE et CLAUDE QUIVORON. — Étude, par diflu-

MM. Pages

sion de la lumière, de la solvatation préférentielle de la polyvinylpyrrolidone dans les mélanges polaires de solvants comportant des donneurs de proton........................ 764

CHAUVEAU (Mlle FRANÇOISE) et M. PIERRE SOUCHAY. — Un peroxytungstate d'un type nouveau........................ 168

CHAUVIN (JOË). — Voir *Duhamel* (*Pierre*) et *divers*........................ 1233

CHAUVIN (PHILIPPE), JEAN MOREL, CLAUDE PAULMIER et PAUL PASTOUR. — Synthèses de composés hétérocycliques à partir des cyano- et dicyano-sélénophènes........ 1347

CHENAULT (JACQUES). — Voir *Dreux* (*Michel*) et *divers*........................ 1401

— Voir *Savignac* (*Philippe*) et *divers*........ 1099

CHÊNE (JACQUES). — Voir *Galland* (*Jacques*) et *divers*........................ 931

CHERMANT (JEAN-LOUIS), GABRIEL HAUTIER et GÉRARD MANIER. — Caractéristiques de flexion des composites TiC-Co et TiC-Ni........................ 1177

CHEVALLIER (DANIEL). — Voir *Joyard* (*Jacques*) et *Daniel Chevallier*............ 1649

CHEVEREAU (Mlle MARTINE). — Voir *Le Goffic* (*François*) et Mlle *Martine Chevereau*....... 535

CHEVILLOT (JEAN-PIERRE), Mme CHARLOTTE HINNEN, MM. CLAUDE KOEHLER et ALAIN ROUSSEAU. — Modes d'activation de la réaction anodique de l'hydrogène sur électrode de palladium hydrogéné............ 116

CHEVREL (ROGER). — Voir *Sergent* (*Marcel*) et *Roger Chevrel*........................ 1965

CHOPIN (JEAN). — Voir *Bouillant* (Mlle *Marie-Louise*) et M. *Jean Chopin*............ 193

CHOPIN (JEAN), Mlles MARIE-CLAIRE BIOL et MARIE-LOUISE BOUILLANT. — C-arabinosyiation de l'apigénine................ 1840

CHOTTARD (Mme JEAN-CLAUDE), née GENEVIÈVE GRANGER. — Les fréquences de vibration métal-halogène dans les complexes tétramminés et diéthylènediamines du cobalt. 1116

CHRISTMANN (Mme LYDIA) [Mme ANDRÉ LAMANDÉ]. — Voir *Nuffer* (*Richard*) et *divers*........................ 1336

CHRISTMANN (Mme LYDIA), MM. RICHARD NUFFER et BERNARD FRANÇOIS. — Préparation d'un oligomère « vivant » de l'α-méthylstyrène en présence de baryum..... 1145

CIOSMAK (Mme JACQUES), née DANIELLE GALLAND et Mme DENISE DELAFOSSE. — Écoulement de l'hélium et de l'ammoniac à travers le chromite de magnésium....... 217

CIZERON (GEORGES). — Voir *Texier* (*Claude*) et *divers*........................ 1332

CLAUDEL (BERNARD), BERNARD MENTZEN, ALAIN NAVARRO et JEAN-PIERRE PUAUX. — Étude structurale du diformiate d'uranyle monohydraté par diffraction des rayons X. 1417

CLESSE (Mlle FRANÇOISE). — Voir *Reliquet* (*Alain*) et *divers*........................ 2198

CLINARD (CHRISTIAN). — Voir *Niepce* (*Jean-Claude*) et *divers*........................ 96

CLOUET (Mme GILBERT), née FRANÇOISE LEROY. — Voir *Pinazzi* (*Christian-Pierre*) et *divers*........................ 502

CODRON (BERNARD), DANIEL LE GALLIC, Mme MARIE-CHANTAL TRINEL-DUFOUR et M. PIERRE PERROT. — Analyse par microsonde électronique des monocristaux issus du transport chimique des solutions solides Fe_3O_4-$NiFe_2O_4$........................ 789

CODRON (BERNARD), PIERRE PERROT et GABRIEL TRIDOT. — Détermination par mesure de forces électromotrices des propriétés thermodynamiques dans le système Pb-Bi-O à l'état liquide............ 398

COLETTE (MAURICE). — Analyse spectrale infrarouge du pseudo-nitrosite de l'indène soumis à une élévation progressive de la température........................ 952

— Id. des gaz émis par le pseudo-nitrosite de l'indène soumis à une élévation progressive de la température........................ 1047

COLETTE (MAURICE) et ROGER PERROT. — Étude expérimentale de l'hydrolyse du chlorure de nitrosyle........................ 1827

COLIN (Mme JEAN-CLAUDE), née DANIÈLE CALIN. — Voir *Da Cunha Belo* (*Manuel*) et *divers*........................ 1900

COLIN (Mme JEAN-CLAUDE), MM. MANUEL DA CUNHA BELO et JEAN MONTUELLE. — Influence des éléments d'addition sur la corrosion sous tension et les structures d'écrouissage des aciers inoxydables........... 477

COLLETER (JEAN-CLAUDE), MICHEL GADRET, MICHEL GOURSOLLE et Mme FRANÇOISE LEROY. — Structure de la butyl-2 thiocarbamoyl-4 pyridine................ 1803

COLLIARD (JEAN-PIERRE) et Mlle MARGUERITE DEVAUD. — Comportement polarographique de l'éthyltrichlorogermane....... 333

COLLIGNON (NOËL). — Action du césium sur la pipéridine en présence de benzène. Utilisation du système césium-pipéridine-benzène dans des réactions de métallation. 1225

COLLONGES (FRANÇOIS) et GÉRARD DESCOTES. — Transpositions sigmatropiques [1.5] d'alcools secondaires vinylcyclopropaniques *cis*........................ 1843

COLLONGUES (ROBERT). — Voir *Le Cars* (*Yves*) et *divers*........................ 4

— Voir *Tuela* (*Roger*) et *divers*............ 1925

COLSON (JEAN-CLAUDE). — Voir *Barret* (*Pierre*) et *divers*........................ 927

— Voir *Pawlowski* (*Guy*) et *divers*............ 1768

COMBES (GEORGES), JEAN-LOUIS MONTERO et FRANÇOIS WINTERNITZ. — Synthèse d'analogues du cannabichromène dérivant de la phloroacétophénone................ 1313

COMBET (SERGE). — Voir *Rossi* (*Claude*) et *Serge Combet*........................ 120

COMBRET (JEAN-CLAUDE). — Voir *Coutrot* (*Philippe*) et *divers*........................ 1531

COMBRET (JEAN-CLAUDE), BERNARD MORAUD et YVES LEROUX. — Réactivité des alcoolates en milieu hexaméthylphosphatotriamide alcoylations sélectives des alcools α-acétyléniques........................ 1404

CONOPHAGOS (ÉLIE), Mme LUDMILA HYSPECKÁ, MM. JACQUES PLUSQUELLEC, PIERRE AZOU et PAUL BASTIEN. — Influence du carbone sur le frottement intérieur d'un alliage fer-nickel à basse température........................ 35

— Pic de frottement intérieur dans une martensite récemment trempée obtenue à partir d'un alliage fer-nickel-carbone............ 480

CONTOUR (JEAN-PIERRE). — Voir *Escard* (Mme *Jacqueline*) et *divers*................ 1645

MM. Pages

CONVERT (Mlle Odile), MM. Jean PINSON et Joseph ARMAND. — Configuration de quelques α-oximinoalcools.................. 296

CORSET (Jacques). — Voir *Baron* (Mme *Marie-Hélène*) et *divers*........................ 1321

COSTA (Max). — Voir *Chao* (Mme *Félisa*) et *divers*................................ 1613

COUCHOT (Pierre). — Voir *Perret* (*René*) et *Pierre Couchot*............... 55, 366, 1735

COUQUELET (Jacques). — Voir *Couquelet* (Mme *Joële*) et *divers*..................... 422

COUQUELET (Mme Jacques), née Joële BOCHTER, MM. Jean-Bernard BOYER et Jacques COUQUELET. — Application de la réaction d'hydroxyméthylation à des esters oxo-2 benzoyl-3 propioniques : accès aux hydroxy-2 benzoyl-3 butène-2 olides-4 et études de structure..................... 422

COURRIER (Bernard), Bernard DUPRÉ et Bernard ROQUES. — Étude du disiliciure de niobium en tant que revêtement du niobium. Son oxydation entre 900 et 1300°C.............................. 370

COURSEILLE (Christian). — Voir *Busetta* (*Bernard*) et *divers*..................... 153

COURSEILLE (Christian), Bernard BUSETTA et Michel HOSPITAL. — Étude cristallographique des composés se fixant sur les acides nucléiques. Structure cristalline du diiséthionate d'hydroxystilbamidine..... 1921

COURTEL (Robert). — Voir *Blouet* (*Jean*) et *Robert Courtel*..................... 1903

COURTINE (Pierre). — Voir *Bordes* (Mme *Élisabeth*) et M. *Pierre Courtine*.......... 1375

COURTOIS (Alain). — Voir *Malaman* (*Bernard*) et *divers*........................ 1181

COURTOIS (Alain), Jean PROTAS, Jean-Jacques BRUNET et Paul CAUBÈRE. — Structure cristalline et conformation du parabromobenzoate du tricyclo-[6.5.0.0$^{2.7}$] tridécène-6 ol-1......................... 2162

COURTOIS (Gilles). — Voir *Mauzé* (*Bernard*) et *divers*......................... 658

COURTOT (Pierre) et Jacques LE SAINT. — Étude par RMN de l'équilibre cétone-énol et énol-énol chez les diaroylacétates d'éthyle. Influence des substituants................ 426

COURTOT (Mme Pierre), née Jacqueline COUPEZ et M. Christian MADEC. — Solvatation des cations alcalins dans les mélanges eau-diméthylsulfoxyde............ 1673

COUSSEAU (Joseph). — Voir *Triehet* (*Luc*) et *divers*................................ 394

COUSSEINS (Jean-Claude). — Voir *Avignant* (*Daniel*) et *Jean-Claude Cousseins*.......... 631

— Voir *Cousson* (*Alain*) et *divers*............ 864

COUSSON (Alain), Alain VÉDRINE et Jean-Claude COUSSEINS. — Nouvelles elpasolites fluorées de formule A_2BBiF_6 (A = Cs, Rb; B = Tl, Rb, K, Na).......... 864

COUTROT (Philippe), Jean VILLIERAS et Jean-Claude COMBRET. — Préparation d'époxyaldéhydes et hémiacétals α-chlorés par réduction sélective des esters glycidiques α-chlorés.................................. 1531

COUTURIER (Daniel), Mlle Marie-Claude FARGEAU et M. Pierre MAITTE. — Existence de zones d'anisotropie dans les molécules complexées par le $(DPM)_3Eu$. Applications à l'étude conformationnelle d'alcoxy-2 tétrahydropyranne ou chromanne.............. 1853

COZIC (Roger), NGUYEN MAN HOAT et Mlle Suzanne OFFRET. — Détermination de l'orientation et du degré de perfection des trichites de cuivre par les diagrammes de Kossel.................................... 1423

CRESSON (Pierre) et Michel HUCHÉ. — Réactivité du système allénique dans quelques réactions sigmatropiques d'ordre (3-3)...... 2108

CUGNON DE SÉVRICOURT (Michel). — Voir *Robba* (*Max*) et *Michel Cugnon de Sévricourt*. 2081

CUVIGNY (Mlle Thérèse), MM. Marc LARCHEVÊQUE et Henri NORMANT. — Emploi des métaux alcalins en milieu hexaméthylphosphotriamide (HMPT). Décyanuration réductrice des nitriles.............. 797

D

DABARD (René). — Voir *Jaouen* (*Gérard*) et *divers*................................ 654

— Voir *Le Bihan* (*Jean-Yves*) et *René Dabard*. 726

— Voir *Tchissambou* (*Gérard*) et *divers*....... 806

DABOSI (Francis). — Voir *Henckes-Viatte* (Mme *Marguerite*) et *divers*................ 1035

— Voir *Pieraggi* (*Bernard*) et *Francis Dabosi*. 1256

DA CUNHA BELO (Manuel). — Voir *Colin* (Mme *Danièle*) et *divers*.................. 477

— Voir *Rondot* (*Bernard*) et *divers*............ 1028

DA CUNHA BELO (Manuel), Gilles REVEL et Mme Danièle COLIN. — Étude des films de passivation formés sur les aciers inoxydables dans les solutions de chlorure de magnésium.............................. 1900

DAGONNEAU (Michel), Daniel PAQUER et Jean VIALLE. — Différentes formes isomères des esters de l'acide thioacétyl acétique.................................. 77

DALICHAOUCH (Mlle Scheherazade), MM. Roger BATHIE et Daniel BODIOT. — Étude du système $RbVO_3$-$AgVO_3$.......... 275

DANG (Mlle Thi Bang Tam). — Voir *Dang Quoc Quan* et *divers*...................... 885

DANG QUOC QUAN, Raymond CAUJOLLE et Mlle Thi Bang Tam DANG. — Sur l'identification structurale par spectrométrie d'une pyrimidodiazépine, due à la condensation de l'acétone avec le diamino-4.5 diméthyl-1.3 uracile.................................. 885

DANON (Jacques). — Voir *Guenzburger* (Mme *Diana*) et *divers*................ 583, 1252

DAREMON (Christian). — Voir *Verniette* (Mlle *Madeleine*) et *divers*................ 997

DARGELOS (Alain). — Voir *Chantot* (*Jean-François*) et *Alain Dargelos*............... 2001

DAVER (Alain). — Étude de la réduction électrochimique de quelques furo-(2.3-*d*) pyridazines.................................. 244

DEBOICHET (Mlle Annie). — Voir *Brusset* (*Henry*) et *divers*......................... 1293

DEBUIGNE (Jean). — Voir *Bauer* (*Josef*) et *Jean Debuigne*.............................. 1271

DÉCHAMPS (Michel), Alain DUBERTRET et Pierre LEHR. — Description de la structure cristallographique d'une phase nouvelle ω′ (O) observée dans les alliages titane-zirconium-oxygène......................... 444

DECROOCQ (Daniel). — Voir *Duhagon* (*Christian*) et *Daniel Decroocq*............. 1597

MM. Pages

DEGAUQUE (JACQUES). — Variations de frottement intérieur de fers de différentes origines en fonction d'un champ magnétique alternatif en phase avec la contrainte.............. 486
DEHAND (JEAN). — Voir *Braunstein* (*Pierre*) et *Jean Dehand*........................ 175
DELAFOSSE (Mme MAURICE), née DENISE CAUCHOIS. — Voir *Ciosmak-Galland* (Mme *Danielle*) et Mme *Denise Delafosse*.......... 217
— Voir *Gillot* (*Bernard*) et *divers*............ 768
DELAGRANGE (JACQUES). — Voir *Treheux* (*Daniel*) et *divers*....................... 1260
DELAMARRE (CLAUDE) et Mme MONIQUE PEREZ Y JORBA. — Sur la structure et la stabilité des phases intermédiaires du système HfO_2-SrO.......................... 8
DELBOURGO (RALPH). — Voir *Panah* (*Mohamad*) et *divers*............... 598, 1430, 1564
DELESALLE (GÉRARD), JEAN-PIERRE DEMEY, PIERRE DEVRAINNE et JOSEPH HEUBEL. — Solutions diluées d'électrolytes dans les solvants mixtes eau-éthanol à 25°. Mesure des conductivités de l'iodure de potassium.............................. 455
— Id. Mesures de conductivités de l'acétate de sodium................................ 665
DELFOSSE (LUCIEN). — Voir *Baillet* (Mlle *Christiane*) et *divers*.................... 146
DELLACHERIE (Mme JACQUES), née ÉDITH JOLY, MM. PATRICK HUBERT et JEAN NÉEL. — Influence de la stéréorégularité des oligopeptides activés sur les propriétés des copolypeptides ordonnés qui résultent de leur polycondensation................... 556
DELLA FIORENTINA (HENRI). — Voir *Draguet* (*Claude*) et *divers*.................. 1700
DELOBEL (RENÉ) et JEAN-MARIE LEROY. — Étude par spectrographie infrarouge des hydrates et deutériates du sulfate d'uranyle. 1286
DEMARQUAY (JEAN). — Voir *Kodratoff* (*Yves*) et *Jean Demarquay*...................... 326
DEMEY (JEAN-PIERRE). — Voir *Delesalle* (*Gérard*) et *divers*.............. 455, 665
DEMOISSON (GILBERT), Mlle NICOLE TANNIÈRES, MM. CHARLES GLEITZER et JACQUES AUBRY. — Étude partielle du système Li_2O-$LiFeO_2$-O_2. Formation d'une solution solide ferrate III de lithium-ferrate IV de lithium............................. 1629
DENIELOU (LUCIEN), JEAN-PIERRE PETITET et CHRISTOPHE TEQUI. — Détermination de la vitesse du son dans les sulfates de lithium et de potassium liquides................ 1865
DENIVELLE (LÉON). — Voir *Hedayatullah* (*Mir*) et *divers*......................... 1937
DERVIN (Mme PIERRE), née JACQUELINE VÉRIEN. — Voir *Voliotis* (*Stavros*) et *divers*. 1163
DES ABBAYES (HERVÉ), FRANÇOIS SALMON-LEGAGNEUR et Mme CÉCILE NEVEU. — Réactivités comparées des isomères cyclechaîne de quelques acides et esters γ-aldéhydes succiniques α-gem-disubstitués vis-à-vis des organomagnésiens.................. 1950
DESCHANVRES (ALFRED). — Voir *Gallay* (Mlle *Jacqueline*) et *divers*................ 1166
DESCOTES (GÉRARD). — Voir *Collonges* (*François*) et *Gérard Descotes*............. 1843
DESRÉ (PIERRE). — Voir *Bedon* (*Philippe*) et *Pierre Desré*.......................... 40

MM. Pages

— Voir *Joud* (*Jean-Charles*) et *divers*........ 549
— Voir *Martin-Garin* (Mme *Régina*) et *divers*. 676
— Voir *Poiard* (*Claude*) et *divers*............ 1473
DESSAUX (Mlle ODILE). — Voir *Vidal* (*Bernard*) et *divers*.......................... 1975
DEVAUD (Mlle MARGUERITE). — Voir *Colliard* (*Jean-Pierre*) et Mlle *Marguerite Devaud*.... 333
DEVIENNE (F. MARCEL). — Influence des jets moléculaires de haute énergie sur un corps pur ou un mélange en phase gazeuse........ 1120
— Échanges isotopiques produits par un jet moléculaire de haute énergie. Utilisation en spectroscopie de masse................... 1325
DEVIN (CLAUDE). — Voir *Dubois* (*Claude*) et *Claude Devin*.......................... 1289
— Voir *Mac Cordick* (*John*) et *divers*........ 278
— Voir *Zecchini* (*Pierre*) et *Claude Devin*..... 524
DEVRAINNE (PIERRE). — Voir *Delesalle* (*Gérard*) et *divers*.................. 455, 665
DEVYNCK (JACQUES). — Voir *Masson* (*Jean-Pierre*) et *Jacques Devynck*................ 1508
DHERBOMEZ (Mme PIERRE), née NICOLE WALLET. — Voir *Breuil* (Mme *Hélène*) et *divers*.............................. 1282
— Voir *Wilbert* (*Yves*) et *divers*............ 782
DILLARD (JEAN-LOUIS) et Mme SIMONE TALBOT-BESNARD. — Influence de l'addition de faibles quantités de carbone dans le fer de haute pureté sur sa perméabilité à l'hydrogène cathodique...................... 132
DIMITROV (Mme OMOURTAGUE), née COLETTE FROIS. — Voir *Vialaret* (*Pierre*) et Mme *Colette Dimitrov*........................ 136
DIMON (BERNARD). — Voir *Bouvière* (*Jacques*) et *divers*............................. 458
DIXMIER (JACQUES). — Voir *Maraval* (Mlle *Simone*) et *divers*........................ 955
DJAKOURÉ (LÉON). — Voir *Janot* (*Maurice-Marie*) et *divers*......................... 2077
DJAKOURÉ (LÉON), FRANÇOIS-XAVIER JARREAU, ROBERT GOUTAREL et MAURICE-MARIE JANOT. — Obtention de dérivés de l'hétéroyohimbane à partir de la corynanthéine.............................. 1520
DONNET (JEAN-BAPTISTE). — Voir *Ehrburger* (Mme *Françoise*) et *divers*............... 1764
DORIE (JEAN-PAUL), Mmes SIMONE ODIOT et MARYVONNE-L. MARTIN. — Étude de pyridines substituées en milieu acide. Influence de la fixation de protons sur les déplacements chimiques et constantes de couplage........ 2022
DORIGNAC (Mme DOMINIQUE), née MARIE-REINE CALAS et M. PIERRE MARSAU. — Structure cristalline du chlorhydrate de chloro-3 (diméthylamino-3' propyl)-10 phénothiazine............................ 1806
DORMOND (ALAIN), JEAN-CLAUDE LEBLANC, FRANÇOIS LE MOIGNE et JEAN TIROUFLET. — Fixation de l'azote moléculaire sur les composés organiques en présence de dérivés du « titanocène »........................ 1707
DOUY (ANDRÉ) et BERNARD GALLOT. — Étude par diffraction des rayons X et par microscopie électronique des structures organisées des copolymères triséquencés polystyrène-polybutadiène-polystyrène......... 498
DRAGUET (CLAUDE), HENRI DELLA FIORENTINA et MARCEL RENSON. — Formation d'hétérocycles séléniés par action

MM. Pages

d'hydrogène sélénié sur un mélange amine-formaldéhyde 1700
DRAGUET (Claude) et Marcel RENSON. — Les perhydrosélénazines-1.3 1637
DRAPIER (Mlle Anne-Marie). — Voir *Munier* (*Roger L.*) et Mlle *Anne-Marie Drapier* 1005
DREUX (Jacques). — Voir *Royer* (*Jean*) et *divers* 1849
DREUX (Michel). — Voir *Savignac* (*Philippe*) et *divers* 1099
DREUX (Michel), Jacques CHENAULT et Philippe SAVIGNAC. — Réactivité des diaryl et dialkyl-chlorophosphates vis-à-vis du mercaptoéthanol 1401
DRIOLE (Jean). — Voir *Allibert* (Mme *Colette*) et M. *Jean Driole* 490
DRON (Roger) et Philippe PETIT. — Observation au microscope électronique à balayage de l'hydratation initiale en milieu basique du laitier granulé de haut fourneau 1275
DUBERTRET (Alain). — Voir *Déchamps* (*Michel*) et *divers* 444
DUBOIS (Bernard). — Voir *Bouquet* (*Guy*) et *Bernard Dubois* 1031
DUBOIS (Claude) et Claude DEVIN. — Étude du système binaire formé par le chlorure de nitrosyle et le chloroforme 1289
DUBOIS (Jacques-Émile) et Pierre FELLMANN. — Stéréochimie de la condensation aldolique : réaction d'un énolate magnésien sur le benzaldéhyde 1307
DUBOIS (Jacques-Émile) et Claude LION. — Réaction de Meyers. Utilisation des diméthyl-4.4 oxazolines-2 de préférence aux dihydro-1 oxazines-3 dans la synthèse de cétones substituées 303
— Synthèse selon Me Killop de cétones et d'aldéhydes ramifiés. Étude de l'oxydation thallique d'oléfines gemdisubstituées et tétrasubstituées 1073
DUBOIS (Jacques-Émile) et Mme May LOÏZOS. — Bromation des alcènes : nouvel effet cinétique de bromure constaté dans le cas du tri-tertiobutyléthylène 1130
DUCLAUX (Jacques). — L'état moléculaire de l'eau 737
DUGUAY (Guy). — Voir *Bard* (*Maurice*) et *divers* 1641
DUHAMEL (Pierre), Mme Lucette DUHAMEL et M. Joël CHAUVIN. — α-(alkylthio) aldéhydes et β-(alkylthio) énamines dérivées. 1233
DUHAMEL (Pierre), Mme Lucette DUHAMEL et M. Jean-Marie POIRIER. — Sels d'immonium α-halogénés : obtention à partir d'ènamines β-halogénées, action des amines primaire, secondaire et tertiaire 411
DUHAMEL (Mme Pierre), née Lucette CHAIDRON. — Voir *Duhamel* (*Pierre*) et *divers*. 411, 1233
DUHAYON (Christian) et Daniel DECROOCQ. — Analyse des effets du milieu sur la réaction chimique. Étude cinétique d'une réaction ion-molécule 1597
DULCÈRE (Jean-Pierre), Bernard RAGONNET, Maurice SANTELLI et Marcel BERTRAND. — Obtention d'amines alléniques primaires 975
DULCÈRE (Jean-Pierre), Maurice SANTELLI et Marcel BERTRAND. — Désamination nitreuse d'amines β-alléniques 1087

MM. Pages

— Un cas de participation dans la désamination nitreuse d'une amine β-allénique 1304
DUNOGUÈS (Jacques). — Voir *Mérault* (*Georges*) et *divers* 1857
DUPRÉ (Bernard). — Voir *Courrier* (*Bernard*) et *divers* 370
DUPRÉ (Michel) et Mme Hélène STRZELECKA. — Vérification du mécanisme concernant la formation de noyaux pyranniques à partir de P-ylures à caractère bétaïnique; mise en évidence des intermédiaires céténiques et alléniques 1091
DUPREZ (Daniel). — Voir *Bastick* (Mme *Marthe*) et *divers* 248
DUQUESNOY (Alain). — Voir *Oehlig* (*Jean-Jacques*) et *divers* 1021
DURAND (Dominique). — Voir *Pinazzi* (*Christian*) et *divers* 44
DURAND (Francis). — Voir *Pflieger* (*Georges*) et *Francis Durand* 839
DURAND (Robert). — Voir *Amosse* (*Jean*) et *divers* 1720
DURIF (André). — Voir *Masse* (*René*) et *André Durif* 1692
DUSAUSOY (Yves). — Voir *Besançon* (*Jack*) et *divers* 545
DUSAUSOY (Yves), Jack BESANÇON et Jean PROTAS. — Détermination des structures cristallines des deux diastéréoisomères racémiques du méthyl-2 [hydroxy-1' phényl-1' propyl] benchrotrène 774
DUVAL (Xavier). — Voir *Matecki* (*Marc*) et *divers* 15
— Voir *Wehrer* (*André*) et *divers* 229

E

EDEL (Georges). — Voir *Ateya* (*Kamal*) et *divers* 506
EHRBURGER (Mme Pierre), née Françoise DOLLE, Mme Christiane WINTER et M. Jean-Baptiste DONNET. — Application de la méthode des thermocourants de dépolarisation à l'étude de la silice 1764
EISENSTEIN (Mlle Odile), MM. Jean-Michel LEFOUR, Christian MINOT, NGUYÊN TRONG ANH et Georges SOUSSAN. — Orientation des additions d'organométalliques sur les carbonyles conjugués : influence de la mollesse des réactifs 1310
ELGUERO (José). — Voir *Aubagnac* (*Jean-Louis*) et *divers* 1192
ELKIK (Élias) et Mlle Michèle OUDOTTE. — α-fluoro α-formylcétones et ester : préparation et étude de quelques dérivés 1579
EMPTOZ (Gérard). — Voir *Huet* (*François*) et *divers* 1229
EMSCHWILLER (Guy). — Sur la décomposition thermique des solutions aqueuses d'aquopentacyanoferrate (II) et de di-μ-cyano-octacyanodiferrate (II) de sodium.... 1500
ENEA (Octavian) et Guy BERTHON. — Comparaison des chaleurs de complexation de l'argent avec la pyridine et ses dérivés monométhylsubstitués 1968
EPELBOIN (Israël), Étienne LEJAY et Robert WIART. — Étude de l'impédance d'une électrode de zinc en milieu $ZnCl_2$-NH_4Cl. 1780
ERB (Alfred). — Voir *Freundlich* (*William*) et *divers* 627

MM. Pages

ESCANDE (ALAIN). — Voir *Lapasset* (*Jacques*) et *Alain Escande* 433

ESCARD (Mme JACQUES), née JACQUELINE LONGUET, MM. CHRISTIAN LECLÈRE et JEAN-PIERRE CONTOUR. — Étude d'un catalyseur de décomposition de l'hydrazine par spectroscopie de photoélectrons 1645

ÉTIENNE (ANDRÉ) et BERNARD BONTE. — Allophanates et biurets dérivés de la diméthyl-3.5 trioxo-2.4.6 perhydro-oxadiazine-1.3.5 983

ÉTOURNEAU (JEAN), JEAN-PIERRE MERCURIO, ROGER NASLAIN et PAUL HAGENMULLER. — Étude comparative de la stabilité thermique des tétraborures de terres rares 1688

EUSTATHOPOULOS (NICOLAS). — Voir *Joud* (*Jean-Charles*) et *divers* 549

EYRAUD (CHARLES). — Voir *Jenin* (*Pierre*) et *divers* 672

F

FALGUIÈRES (Mlle ANNIE). — Voir *Lore* (*Joël*) et *divers* 1979

FARGEAU (Mlle MARIE-CLAUDE). — Voir *Couturier* (*Daniel*) et *divers* 1853

FARNIER (MICHEL). — Voir *Bertin* (*Daniel Marcel*) et *divers* 462, 1875

FAUCHERRE (JACQUES). — Voir *Voliolis* (*Stavros*) et *divers* 1163

FAUCONNIER (JACQUES). — Voir *Bonnemay* (*Maurice*) et *divers* 233

FAURE (ROBERT). — Voir *Ferré* (*Yves*) et *divers*. 2035

FAVA (JEAN), YOURI OUDALOV, JEAN-MAURICE REAU, GILLES LE FLEM et PAUL HAGENMULLER. — Sur une nouvelle famille d'aluminates doubles de strontium ou d'europium divalent et de terres rares... 1837

FAYET (JEAN-PIERRE). — Voir *Pradayrol* (*Marc*) et *divers* 260

FELLMANN (PIERRE). — Voir *Dubois* (*Jacques-Émile*) et *Pierre Fellmann* 1307

FENEYROL (JEAN-YVES), RENÉ SABATIER et GILBERT BAUD. — Bronzes de tungstène hexavalent contenant du thorium dans les sites interstitiels : phases $Th^{IV}_{x/4}(B^{V}_{x}W^{VI}_{1-x})O_3$ (B = Nb, Ta) 1059

FENYO (JEAN-CLAUDE). — Voir *Molle* (*Gérard*) et *Jean-Claude Fenyo* 11

FÉRARD (Mme GUY), née JACQUELINE BRUNNER, MM. MAURICE KERAVEC et PIERRE-FRANÇOIS CASALS. — Synthèse dans la série des polycétones-δ 2111

FERRAND (GÉRARD) et JEAN HUET. — Emploi du diacétate de méthylène dans la réaction de Prins. Condensation sur les phényl-1 propènes-1 892

FERRÉ (YVES), ROBERT FAURE et ÉMILE-JEAN VINCENT. — Corrélation entre les énergies de liaison de cœur N_{1s} et les distributions de charges dans quelques sels quaternaires 2035

FIORENTINA (HENRI DELLA). — Voir *Drayuet* (*Claude*) et *divers* 1700

FISCHER (JEAN-CLAUDE), YVES AUGER et MICHEL WARTEL. — Réaction de la pyridine sur l'acide chlorosulfurique dans le nitrométhane 1446

FISCHER (JEAN-CLAUDE), GÉRARD PALAVIT, MICHEL WARTEL et JOSEPH HEUBEL. — Préparation et caractérisation d'un sulfatophosphate NaH_2PSO_7 867

FITREMANN (JEAN-MICHEL). — Théorie des vélocimètres et débitmètres électromagnétiques en écoulements diphasiques 440

FLAHAUT (JEAN). — Voir *Ghémard* (Mlle *Geneviève*) et *divers* 1817

— Voir *Likforman* (Mme *Anna*) et *divers* 378

FLÉCHON (JEAN) et Mme FRANCE-ANNE KUHNAST. — Évolution structurale des alliages métastables de nickel-bore obtenus par voie chimique 707

— Conductivité électrique des lames minces de nickel-bore obtenues par oxydoréduction en phase liquide 1601

FLIES (Mme ROBERT), née FRANCINE HAGOULON. — Voir *Lalande* (*Robert*) et *divers*. 2060, 2158

FOCT (JACQUES). — Voir *Le Corre* (*Christian*) et *divers* 466

FONTANA (ANDRÉ). — Voir *Bastos* (Mme *Helena*) et *divers* 1961

FORCINAL (GÉRARD). — Voir *Gallay* (Mlle *Jacqueline*) et *divers* 1166

FORESTIER (Mlle COLETTE). — Voir *Beltahar* (*Mohamed*) et *divers* 723

FOUASSIER (CLAUDE). — Voir *Lloyd* (*Douglas J.*) et *divers* 1684

FOUCAUD (ANDRÉ). — Voir *Gadreau* (*Claude*) et *André Foucaud* 810

FOULCHER (CHRISTIAN). — Voir *Gonçalves* (Mlle *Huguette*) et *divers* 1711, 1750

FOUQUET (JACQUES DE). — Voir *Pouliquen* (*Jean*) et *divers* 1653, 1760

FOURCHE (GEORGES). — Voir *Lemaire* (*Bernard*) et *divers* 1481

FOURCHE (GEORGES), Mlle MARIE-THÉRÈSE JACQ et M. ALAIN LETY. — Influence de la tacticité des chaînes de polystyrène sur l'anisotropie optique moléculaire 559

FOURNIÉ (Mme MARIE-CLAUDE) [Mme DANIEL ZALUSKI]. — Voir *Bertin* (*Daniel Marcel*) et *divers* 1112

FOURNIER (JACQUES). — Voir *Fournier* (Mme *Marie-Thérèse*) et *divers* 1057

FOURNIER (Mme JACQUES), née MARIE-THÉRÈSE BROUSSE, Mme ANDRÉE ARBUS et M. JACQUES FOURNIER. — Sur une nouvelle phase oxynitrure $Ge_3Pb_4Cd_4N_{2,15}O_{10,775}$ .. 1057

FOURREY (JEAN-LOUIS). — Voir *Beugelmans* (*René*) et *divers* 882

FRAINNET (ÉMILE). — Voir *Llonch* (*Jean-Paul*) et *Émile Frainnet* 70

FRANCAIX (JACQUES). — Voir *Casais* (*Pierre François*) et *divers* 591

— Voir *Casais* (*Pierre-François*) et *Jacques Francaix* 1039

FRANÇOIS (BERNARD). — Voir *Christmann-Lamandé* (Mme *Lydia*) et *divers* 1145

— Voir *Mathis* (*Claude*) et *Bernard François*.. 1263

— Voir *Nuffer* (*Richard*) et *divers* 1336

FRANÇOIS (Mme BERNARD), née JEANNE VALLÉE et M. ÉMILE FRANTA. — Étude par conductimétrie et densitométrie de solutions de tétraphénylborure de potassium dans le tétrahydrofuranne en présence d'hexaméthylphosphotriamide 1237

FRANTA (ÉMILE). — Voir *François* (Mme *Jeanne*) et M. *Émile Franta* 1237

FRAPPIER (FRANÇOIS), JEAN BOIVIN et FRANÇOIS-XAVIER JARREAU. — Alcaloïdes

MM. Pages

stéroïdiques (CXLIV). Isomérisation spinale des aminostéroïdes (XIII). A propos de l'effet directeur des isomérisations spinales en série stéroïde : isomérisation des amino-3 D-homostéroïdes ... 2190

FRETY (ROGER), HENRI CHARCOSSET, PIERRE TURLIER et YVES TRAMBOUZE. — Réduction de l'oxyde de nickel par l'hydrogène. Effet promoteur exercé par une réduction limitée préalable par le *n*-butane ... 571

FREUNDLICH (WILLIAM), ALFRED ERB, MICHEL QUARTON et JACQUES PERRAUD. — Préparation et étude des monocristaux des métavanadates : $LiVO_3$ et BaV_2O_6 ... 627

FREZOU (CLAUDE). — Voir *Galsomias* (M[lle] *Jacqueline*) et *divers* ... 1392

FRUCHART (ROBERT). — Voir *Nardin* (*Mario*) et *divers* ... 2168

— Voir *Spinat* (*Pierre*) et *divers* ... 1159

FRUCHART (M[me] ROBERT), née ÉLIANE TRIQUET. — Voir *Nardin* (*Mario*) et *divers* ... 2168

FUGNITTO (M[me] ANDRÉ), née ROSE BOYER, MM. MOHAMED HABIB MEBAZAA et MICHEL SIMALTY. — Formation des oxydes de phosphine à fonctions di et tri-carbonylées par hydrolyse acide des oxa-1, oxo-4 P^V phosphorinnes-4. Accès aux aza-1, oxo-4 P^V phosphorinnes substituées ... 2206

G

GABORIAUD (RENÉ). — Voir *Lelièvre* (*Joël*) et *divers* ... 748

GABRIELLI (CLAUDE), MICHEL KEDDAM, JEAN-CLAUDE LESTRADE et HISASI TAKENOUTI. — Dissolution non uniforme d'une anode de fer en milieu sulfurique, au cours de la transition entre état actif et état passif. 123

GADET (ALAIN). — Étude structurale par les rayons X du complexe synthétique « cobalt $(imidazole)_6$ $(acétate)_2$ » ... 263

GADREAU (CLAUDE) et ANDRÉ FOUCAUD. — Réactions des anions cyanométhylènephosphonate et éthoxyméthylène phosphonate de diéthyle avec les anhydrides cycliques : préparation des phosphonates α-éthyléniques. 810

GADRET (MICHEL). — Voir *Colleter* (*Jean-Claude*) et *divers* ... 1803

GAILLARD (M[me] DANIEL), née FRANÇOISE CUSIN et M. HENRI JAMES. — Sur le mécanisme de combustion de l'oxyde de carbone à hautes pressions ... 1248

GAILLARD (M[me] DANIEL) et M. ERNEST RIDEAU. — Influence de la teneur en fer et du niveau de contrainte sur la corrosion feuilletante des tôles en alliage A-Z 5 G ... 1420

GALERIE (ALAIN). — Voir *Azzopardi* (*Marx*) et *divers* ... 181

GALINOS (A. G.), D. M. KAMINARIS et M[me] ANGÉLIQUE D. PAPADIMITRIOU. — Isolement et étude de nouveaux complexes du béryllium ... 185

GALLAND (JACQUES). — Voir *Hgspeckà* (M[me] *Ludmilla*) et *divers* ... 341

GALLAND (JACQUES), JACQUES CHÊNE, PIERRE AZOU et PAUL BASTIEN. — Influence du pH sur le chargement cathodique en hydrogène du fer et des aciers ... 931

GALLAY (M[lle] JACQUELINE), MM. JEAN-MARIE HUNOUT, GÉRARD FORCINAL et ALFRED DESCHANVRES. — Préparation et propriétés de cristaux de $ZnSiAs_2$ ... 1166

GALLOT (BERNARD). — Voir *Douy* (*André*) et *Bernard Gallot* ... 498

GALSOMIAS (M[lle] JACQUELINE), MM. CLAUDE FREZOU et PIERRE VIELES. — Description et propriétés d'un aminoacide trihydroxylé : *N*-[tris (hydroxyméthyl) méthyl] alanine ... 1392

GANI (M[lle] VIVIANE) et M[me] PAULE VIOUT. — Ralentissement de l'hydrolyse basique d'un amide par le diméthylsulfoxyde ... 1746

GANTOIS (MICHEL). — Voir *Schmilt* (*Bernard*) et *Michel Gantois* ... 347

GARBARZ (M[me] ÉLIE), née JOCELYNE OLIVIER. — Voir *Mergault* (*Pierre*) et *divers* ... 241

GARDET (JEAN-JACQUES). — Voir *Soustelle* (*Michel*) et *divers* ... 853, 2066

GARNIER (M[me] FRANCIS), née ARLETTE SUILLEROT. — Voir *Guenzburger* (M[me] *Diana*) et *divers* ... 583, 1252

GARNIER (ROGER), ÉMILE-JEAN VINCENT et MARCEL BERTRAND. — Déplacements chimiques du ^{13}C en résonance magnétique nucléaire dans la série des cyclopropylidène cycloalcanes ... 318

GARRIGUES (BERNARD). — Voir *Munoz* (*Aurelio*) et *divers* ... 1413

GASET (ANTOINE) et ARMAND LATTES. — Orientation hautement stéréosélective des synthèses d'α-aminoalcools R* R* à partir d'α-aminocétones ... 1398

GAUDÉ (JEAN) et JEAN LANG. — Sur les préparations de Ba_3N_2 et d'une phase de type $BaSiN_2$ ... 521

GAUDEMAR (MARCEL). — Voir *Gaudemar-Bardone* (M[me] *Françoise*) et M. *Marcel Gaudemar*. 991

— Voir *Moreau* (*Jean-Louis*) et *Marcel Gaudemar* ... 2015

GAUDEMAR (M[me] MARCEL), née FRANÇOISE BARDONE et M. MARCEL GAUDEMAR. — Sur la réaction de Reformatsky entre les alcoylidènes malonates d'éthyle et les polyhalogéno-acétates d'éthyle ... 991

GAULTIER (JACQUES). — Voir *Chasseau* (*Daniel*) et *divers* ... 1434

GAUTHIER (JACK). — Voir *Marsau* (*Pierre*) et *Jack Gauthier* ... 1915

GAUTHIER (ROBERT). — Voir *Chastrette* (*Maurice*) et *Robert Gauthier* ... 1101, 2013

GAVACH (CLAUDE) et FRANÇOIS HENRY. — Chronopotentiométrie à l'interface membrane liquide-solution aqueuse ... 1545

GAVARD (RAYMOND). — Voir *Hautecœur* (*Bernard*) et *divers* ... 1957

GAYOSO (JOSÉ). — Contribution au problème de l'autocohérence dans le cadre de Hückel. Description d'une méthode de Hückel autocohérente sans contrainte de spin (MHAC ω' ω'' β-SCS) ... 510

— Voir *Boucekkine* (*Abdou*) et *José Gayoso* ... 358

GELAS (JACQUES). — Voir *Calinaud* (*Pierre*) et *Jacques Gelas* ... 1001

GERIBALDI (SERGE), GILBERT TORRI et MARCEL AZZARO. — Contributions à l'étude des mécanismes des réactions de Diels et Alder : importance de l'effet stérique des substituants des diènes ... 2121

GERMAIN (JEAN-EUGÈNE) et JEAN-PIERRE JOLY. — Sur la détermination des chaleurs

MM. — Pages

d'adsorption de l'oxygène sur les oxydes métalliques par la méthode de l'isochore.... 824
GERO (Stephan Dov). — Voir *Beugelmans* (*René*) et *divers*.......... 882
— Voir *Sepulchre* (Mlle *Anne-Marie*) et *divers*.. 1077
GESSON (Jean-Pierre). — Voir *Jacquesy* (*Jean-Claude*) et *divers*.......... 969
GHÉMARD (Mlle Geneviève), MM. Charles SOULEAU et Jean FLAHAUT. — Domaine d'homogénéité à haute température des sulfotellurures de terres rares $L_2Te_{3-x}S_x$ ($L = Er$, Tm, Lu) de type Sc_2S_3.......... 1817
GICQUEL (Mlle Catherine). — Voir *Bouaziz* (*Roger*) et Mlle *Catherine Gicquel*.......... 172
GILLIER (Mme Hugues), née Hélène PANDRAUD. — Voir *Becker* (*Pierre*) et *divers*... 1043
— Voir *Brasset* (*Henry*) et *divers*.......... 948
— Voir *Jamet-Delcroix* (Mme *Solange*) et Mme *Hélène Gillier-Pandraud*.......... 771
GILLOT (Bernard), Mme Denise DELAFOSSE et Mlle Florence LEDOUX. — Action de l'oxygène sur le chromite de fer pulvérulent.......... 768
GINDEROW (Mlle Daria) et M. Michel HUBER. — Détermination de la structure de $(CH_3)_3Sn—O—S(O)—CH_2—C{\equiv}CH$, composé d'insertion d'anhydride sulfureux dans une liaison carbone-étain.......... 1919
GINOUX (Jean-Louis). — Voir *Ozil* (*Patrick*) et *divers*.......... 752
GIRARD (Jean-Pierre). — Voir *Vidal* (*Jean-Pierre*) et *divers*.......... 905
GIUSTI (Gérard). — Réduction de cycle en série spirobicyclique.......... 966
GLEITZER (Charles). — Voir *Demoisson* (*Gilbert*) et *divers*.......... 1629
— Voir *Le Corre* (*Christian*) et *divers*.......... 466
— Voir *Parmentier* (*Michel*) et *divers*.......... 1681
GLÉNAT (René). — Voir *Plouin* (*Dominique*) et *René Glénat*.......... 2084
GOBERT (Francis). — Voir *Rigaudg* (*Jean*) et *divers*.......... 541
GOBLED (Daniel). — Voir *Simonot-Grange* (Mme *Marie-Hélène*) et M. *Daniel Gobled*.... 874
GONÇALVES (Mlle Huguette), Mme Maryse BON, MM. Jean BARRANS et Christian FOULCHER. — Condensation de quelques aldéhydes avec l'O-benzoylanilino-3 propanamidoxime.......... 1711
— Id. avec l'O-benzoylorthoaminobenzamidoxime.......... 1750
GORE (Jacques) et Michel MONTURY. — Mise en évidence d'un équilibre imine-énamine par hydroboration des imines de quelques cyclohexanones.......... 2202
GOREAUD (Michel). — Voir *Walter-Lévy* (Mme *Léone*) et M. *Michel Goreaud*.......... 386
GORRICHON (Jean-Pierre). — Voir *Maroni* (*Pierre*) et *divers*.......... 528, 646
GOSSE (Mme Jean-Pierre), née Bärbel ROSE. — Influence des ions Na^+ sur le domaine de réduction du sulfolane et du carbonate de propylène.......... 315
GOUDMAND (Pierre). — Voir *Vidal* (*Bernard*) et *divers*.......... 1975
GOUESNARD (Jean-Paul). — Réaction du dichlorocarbène avec les éthoxy-1 diènes-1.3. Synthèse de composés carbonylés diéthyléniques ou β-cyclopropaniques.......... 1407
GOURSAT (Gilbert), Pierre RAYNAUD et Michel BILLY. — Influence de la pression sur le mécanisme d'oxydation du fer par l'oxygène à température élevée.......... 2039
GOURSOLLE (Michel). — Voir *Colleter* (*Jean-Claude*) et *divers*.......... 1803
GOUTAREL (Robert). — Voir *Djakouré* (*Léon*) et *divers*.......... 1520
— Voir *Janot* (*Maurice-Marie*) et *divers*...... 2077
GOUX (Claude). — Voir *Wyjadlowski* (*Thadée*) et *divers*.......... 936
GOUYETTE (Alain). — Voir *Le Goffic* (*François*) et *divers*.......... 1948, 2008
GRALL (Marcel). — Voir *Tribalat* (Mlle *Suzanne*) et M. *Marcel Grall*.......... 1888
GRAMMATICAKIS (Panos) et Raoul BOYER. — Remarques sur la préparation et l'absorption dans l'ultraviolet moyen de quelques N-nitro-2 benzyloximes.......... 1941
GRAMMATICAKIS (Panos) et Hervé TEXIER. — Remarques sur la préparation et l'absorption dans l'ultraviolet moyen de quelques benzimidazoles et benzoxazoles 2-substitués.......... 878
GRAND (René) et Mlle Mireille PRIVAT. — Équation empirique des courbes de tension interfaciale, de charge et de capacité différentielle du mercure polarisé. Solutions N/10 de K_2SO_4 et K_2CO_3. Généralisation de la formule. Solution 10^{-3} N de NaF.......... 756
GRANGER (Robert). — Voir *Vidal* (*Jean-Pierre*) et *divers*.......... 905
GRANGER (Robert), Jean-Pierre CHAPAT, Mlle Françoise SIMON, MM. Pierre JOYEUX et Jean-Claude ROSSI. — Analyse conformationnelle des *cis*-diméthyl-3.4 cyclohexanols.......... 1799
GRENIER (Jean-Claude) et Issoufou MAHAMA. — Étude du diagramme d'équilibre entre le polyphosphate de lithium et le polyphosphate de plomb.......... 1063
GROSS (Maurice). — Voir *Lemoine* (*Paul*) et *divers*.......... 1
GROULT (Daniel), Claude MICHEL et Bernard RAVEAU. — Sur deux pyrochlores inédits : $AgTaWO_6H_2O$ et $AgNbWO_6H_2O$... 374
GUASTALLA (Jean) et Mlle Claire BERTRAND. — Quelques effets d'une contrainte électrique variable sur la polarisation de l'interface entre des solutions ioniques non miscibles.......... 1884
GUEDJ (Roger), Roger NABET et Tamsir WADE. — Nouvelle voie de synthèse d'amines cycliques β-fluorées.......... 1317
GUENIFFEY (Henri). — Voir *Pinazzi* (*Christian*) et *divers*.......... 44
GUENZBURGER (Mme Ruy), née Diana CAPELLO, Mme Arlette GARNIER et M. Jacques DANON. — Spectres d'absorption électronique expérimentale et théorique de l'ion $[Ru^{II}Cl\,NO]^{2-}$.......... 583
— Id. de l'ion $[Ru^{II}(NH\ )_5NO]^{3+}$.......... 1252
GUENZET (Jacques), Marcel CAMPS et Alain TOUMI. — Étude de solutions acétiques de tétrachlorure d'étain anhydre par l'intermédiaire de la fonction d'acidité H_0 de Hammett.......... 1211
GUERCH (Guy). — Voir *Mauret* (*Pierre*) et *Gug Guerch*.......... 1340

MM. Pages

GUERCHAIS (JACQUES-E.). — Voir *Sala-Pala* (*Jean*) et *divers*........................ 595
— Voir *Tedenac* (*Jean-Claude*) et *divers*...... 962
GUÉRIN (ROLAND), MARCEL SERGENT et JACQUES PRIGENT. — Sur des arséniures ternaires de molybdène et d'éléments de la première série de transition.............. 1278
GUERMOUCHE (MOULAY-HASSANE) et JEAN-MAURICE VERGNAUD. — Variation des grandeurs thermodynamiques de solution des alcanes normaux dans le squalane, en fonction de la température et de leur nombre d'atomes de carbone..................... 1724
GUETTÉ (JEAN-PAUL). — Voir *Briaucourt* (*Philippe*) et *divers*..................... 1203
— Voir *Schoofs* (*Alain*) et *divers*............ 1527
GUGLIELMETTI (ROBERT). — Voir *Carrière* (*Jean*) et *divers*...................... 2004
GUILHOT (BERNARD). — Voir *Soustelle* (*Michel*) et *divers*.......................... 853, 2066
GUILMET (Mlle ÉVELYNE). — Voir *Brown* (*Éric*) et *divers*........................ 987
GUILPIN (CHRISTIAN). — Voir *Mergault* (*Pierre*) et *divers*..................... 241
GUIOT (Mme JEAN-CLAUDE), née SYLVIANE LELONG. — Voir *Mathieu* (*Gérard*) et *divers*................................ 1657
GUIRALDENQ (PIERRE). — Voir *Treheux* (*Daniel*) et *divers*....................... 1260
GUISNET (MICHEL), MANSOUR MOUDACHIROU, GUY PEROT et RAYMOND MAUREL. — Stéréospécificité de l'isomérisation des hydrocarbures éthyléniques par les catalyseurs acides................................ 2137
GUISNET (MICHEL), Mme IRÈNE PLOUZENNEC et M. RAYMOND MAUREL. — Sur la sélectivité de la préparation d'hydrocarbures éthyléniques *eis* ou *trons* à partir de diols érythro et thréo........................ 2102
GUITTARD (Mlle MICHELINE). — Voir *Likforman* (*Mme Anna*) et *divers*............. 378
GUIZONNIER (ROBERT) et ARIEL VALDENEGRO. — Polarisation d'électrodes soumises à une tension continue dans un liquide isolant humide......................... 126

H

HA (BAIK-HYON), Mlle DENISE BARTHOMEUF et M. YVES TRAMBOUZE. — Stabilité thermique de la texture de zéolithes X et Y désaluminées ou non............... 1017
HAGAMAN (EDWARD W.). — Voir *Lukacs* (*Gabor*) et *divers*...................... 1458
HAGENMULLER (PAUL). — Voir *Étourneau* (*Jean*) et *divers*...................... 1688
— Voir *Fava* (*Jean*) et *divers*............... 1837
— Voir *Tanguy* (*Bernard*) et *divers*.......... 1344
HAMELIN (Mlle ANTOINETTE). — Voir *Soito* (*Mlle Micheline*) et *divers*............... 1138
HÄMMERER (HERMANN). — Voir *Pinazzi* (*Christian*) et *divers*.................... 44
HANUSSE (PATRICK). — De l'existence d'un cycle limite dans l'évolution des systèmes chimiques ouverts...................... 1245
HARDY (ANTOINE). — Voir *Bouriannes* (*Robert*) et *divers*........................ 817
HARFF (VIACESLAV). — Contribution à la thermodynamique du système des particules chargées................................ 329

MM. Pages

HATTERER (ANDRÉ). — Voir *Kessler* (*Henri*) et *André Hatterer*....................... 623
HAUTIER (GABRIEL). — Voir *Chermant* (*Jean-Louis*) et *divers*..................... 1177
HAUTTECŒUR (BERNARD), MICHEL JOLIVET et RAYMOND GAVARD. — Dépolymérisation, par voie chimique ménagée, du lipide β-hydroxybutyrique (ou PHB) de *Bacillus megalerium*. Étude des polymères.......... 1957
HAUW (CHRISTIAN). — Voir *Chasseau* (*Daniel*) et *divers*.............................. 1434
HECQUET (BERNARD) et JEAN LANDAIS. — Étude de l'équilibre des formes associées du brome dans l'α-bromuration de l'acide acétique.................................. 1353
HEDAYATULLAH (MIR), JEAN-CLAUDE LÉVÊQUE et LÉON DENIVELLE. — Chlorosulfates et sulfates neutres d'aryle et d'alkyle. Action du chlorure de sulfuryle sur quelques alcools................................. 1937
HEILBRUNN (ALAIN-GEORGES) et ERNEST MARÉCHAL. — Synthèse de dérivés méthylés de l'indène et de l'indane............ 1069
— Polymérisation cationique des diméthyl-1.1 et diméthyl-2.3 indènes.................. 1149
HENCKES (Mme JEAN), née MARGUERITE VIATTE, MM. FRANCIS DABOSI et MICHEL WEISZ. — Étude de la cavitation par fluage d'alliages de magnésium à l'aide de mesures de densité............................. 1035
HENRY (FRANÇOIS). — Voir *Gavach* (*Claude*) et *François Henrg*....................... 1545
HENRY (FRANÇOIS) et HENRI JULLIEN. — Sur un mode d'obtention des diacrylates de diols................................... 639
— Sur la mise au point d'un mode opératoire permettant d'obtenir des terpolymères acryliques échangeurs d'ions................. 684
HENRY (Mlle MONIQUE). — Voir *Trobriand* (*Mlle Anne de*) et *divers*................. 919
HERPIN (Mme ANDRÉ), née PAULETTE RAPPENEAU. — Voir *Brec* (*Raymond*) et *divers*. 266
— Voir *Spinal* (*Pierre*) et *divers*............ 1159
HERRMANN (CAL C.), CLAUDE LAMY et PIERRE MALATERRE. — Sur la signification d'une correction totale de chute ohmique dans les mesures potentiostatiques en présence d'un terme de réaction faradique. Cas d'une tension de consigne sinusoïdale............... 31
HERSCOVICI (JEAN). — Voir *Antonakis* (*Koslas*) et *Jean Herscovici*............... 2099
HERVÉ (GILBERT). — Voir *Michelon* (*Mme Monique*) et M. *Gilbert Hervé*............. 209
HESTIN (GUY) et Mme MARTHE BASTICK. — — Étude de l'aromatisation au cours de la carbonisation du chlorure de polyvinylidène. 1605
HEUBEL (JOSEPH). — Voir *Delesalle* (*Gérard*) et *divers*........................... 455, 665
— Voir *Fischer* (*Jean-Claude*) et *divers*....... 867
HICTER (PIERRE). — Voir *Kurlat* (*David*) et *divers*................................ 1009
HINNEN (Mme ALAIN), née CHARLOTTE CHOPELIN. — Voir *Chevillot* (*Jean-Pierre*) et *divers*................................ 116
HLADIK (JEAN) et JULIEN JAUME. — Comparaison entre les potentiels d'électrode dans les conducteurs ioniques solides et liquides. 1661
HOANG - PHUONG NGUYEN, NGUYEN THANG THUONG et PIERRE CHABRIER. — Action de quelques esters et amide de

MM. Pages
l'acide diméthylthionophosphorique sur la N-éthylaziridine et l'aziridine 898
HOREAU (ALAIN). — Voir *Briaucourt* (*Philippe*) et *divers* 1203
— Voir *Schoofs* (*Alain*) et *divers* 1527
HOSPITAL (MICHEL). — Voir *Busetta* (*Bernard*) et *divers* 153
— Voir *Courseille* (*Christian*) et *divers* 1921
HOUNGBOSSA (KOUASSI). — Voir *M'Foundou* (*Étienne*) et *divers* 832
HOUSTY (JACQUES). — Voir *Léger* (*Jean-Michel*) et *divers* 1991
HUBER (MICHEL). — Voir *Ginderow* (Mlle *Daria*) et M. *Michel Huber* 1919
HUBERT (PATRICK). — Voir *Dellacherie* (Mme *Édith*) et *divers* 556
HUBLER (JEAN-CLAUDE) et JEAN-MICHEL BLOCH. — Sur la détermination de la masse molaire d'un humate de sodium monodispersé 514
HUCHÉ (MICHEL). — Voir *Cresson* (*Pierre*) et *Michel Huché* 2108
HUET (FRANÇOIS), GÉRARD EMPTOZ et ALAIN JUBIER. — Obtention sélective d'énolates cétoniques les moins substitués, par action des magnésiens dans l'hexaméthylphosphorotriamide sur des esters 1229
HUET (JEAN). — Voir *Ferrand* (*Gérard*) et *Jean Huet* 892
HUGEL (RENÉ). — Voir *Kappenstein* (*Charles*) et *René Hugel* 362
HUGEL (Mme RENÉ), née GEORGETTE FEUERSTEIN, MM. JEAN LÉVY et JEAN LE MEN. — Méthylène-indolines, indolénines et indoléniniums VI. Action de réactifs oxydants. Hémisynthèse de la vincamine 1350
HUNOUT (JEAN-MARIE). — Voir *Gallay* (Mlle *Jacqueline*) et *divers* 1166
HUVENNE (JEAN-PIERRE) et PIERRE LEGRAND. — Synthèse et caractérisation du tétrachloroiodate de nitrosyle 2073
HUYNH (CHANH). — Voir *Julia* (*Sylvestre*) et *divers* 2019
HYSPECKÁ (Mme LUBÓS), née LUDMILLA VONTOROVÁ. — Voir *Conophagos* (*Élie*) et *divers* 35, 480
HYSPECKÁ (Mme LUBŎS), M. JACQUES GALLAND, AZIZ ABDELHADI, PIERRE AZOU et PAUL BASTIEN. — Étude de la fragilisation de structures mixtes austéno-martensitiques; influence du traitement thermomécanique 341

I

IACOCCA (DIODORO). — Voir *Chatalic* (*André*) et *divers* 1784
IACOCCA (DIODORO), ANDRÉ CHATALIC et GUY PANNETIER. — Spectre d'absorption du monoiodure d'étain entre 2 300 et 2 600 A. 1892
IGOLEN (JEAN). — Voir *Barnathan* (*Gilles*) et *divers* 2192
IMBERLIN (Mme CHRISTIAN), née FRANÇOISE CHOURROUT. — Voir *Martino* (*Robert*) et *divers* 1568
IZARD (Mme PHILIPPE), née CATHERINE VERCHÈRE. — Voir *Rioux-Lacoste* (Mme *Catherine*) et *divers* 1621

MM. Pages

J

JACQ (Mlle MARIE-THÉRÈSE). — Voir *Fourche* (*Georges*) et *divers* 559
JACQUESY (JEAN-CLAUDE), GUY JOLY et JEAN-PIERRE GESSON. — Réactions en milieux hyperacides. Isomérisation sélective de l'équiline en milieu acide ou hyperacide. 969
JACQUIGNON (PIERRE). — Voir *Périn-Roussel* (Mme *Odette*) et *divers* 1593
JACQUIGNON (PIERRE) et JACQUES ANDRÉ. — Sur la synthèse de la N-méthyldibenzo-(*c*, *h*) phénothiazine 1301
JAMES (HENRI). — Voir *Cathonnet* (*Michel*) et *Henri James* 1126
— Voir *Gaillard-Cusin* (Mme *Françoise*) et M. *Henri James* 1248
JAMET (ALAIN). — Voir *Oehlig* (*Jean-Jacques*) et *divers* 1021
JAMET (Mme JEAN), née SOLANGE DELCROIX et Mme HÉLÈNE GILLIER-PANDRAUD. — Détermination de la structure cristalline de l'éthylènediamine $NH_2—CH_2—CH_2—NH_2$... 771
JANOT (MAURICE-MARIE). — Voir *Djakouré* (*Léon*) et *divers* 1520
JANOT (MAURICE-MARIE), LÉON DJAKOURÉ, FRANÇOIS-XAVIER JARREAU et ROBERT GOUTAREL. — Obtention de dérivés du nor-17 yohimbane à partir de la corynanthéine. Réactivité d'un ester β-aldéhydique vis-à-vis d'une double liaison vinylique dans les conditions de la mercuration 2077
JAOUEN (GÉRARD). — Voir *Tchissambou* (*Gérard*) et *divers* 806
JAOUEN (GÉRARD), BERTRAND CARO et JEAN-YVES LE BIHAN. — Cyclisation d'acides α- ou β-alcoyl β-benchrotrényl propioniques. Problèmes d'isomérie *endo-exo*. Étude de la stéréospécificité de la réduction d'indanones chrome tricarbonyle substituées 902
JAOUEN (GÉRARD), LAURENT TCHISSAMBOU et RENÉ DABARD. — Action de réactifs nucléophiles sur des dérivés halogénés benchrotréniques. Dédoublement de nouveaux acides benchrotréniques 654
JARDY (ALAIN). — Voir *Lore* (*Joël*) et *divers*... 1979
JAROMINEK (JAN). — Voir *Truszkowski* (*Wojciech*) et *Jan Jarominek* 2053
JARREAU (FRANÇOIS-XAVIER). — Voir *Djakouré* (*Léon*) et *divers* 1520
— Voir *Frappier* (*François*) et *divers* 2190
— Voir *Janot* (*Maurice-Marie*) et *divers* 2077
JASSE (BRUNO). — Voir *Liard* (*Jean-Louis*) et *divers* 1791
JAUME (JULIEN). — Voir *Hladik* (*Jean*) et *Julien Jaume* 1661
JAUREGUIBERRY (Mlle CHRISTIANE) et M. BERNARD ROQUES. — Synthèse de pyrrolo-[1 2-*d*] triazines 1703
JEANNE (ALAIN) et Mme DENISE LAFORGUE-KANTZER. — Étude d'un système électrochimique lent par une méthode intensiostatique d'échelons de courant : Cas d'une cathode d'étain en milieu stanneux acide... 1328
— Étude de l'action de la lumière sur une cathode d'étain en milieu stanneux acide... 1367
JENIN (PIERRE), GÉRARD SICLET, Mme JEANNINE LENOIR et M. CHARLES EYRAUD. — Caractérisation de la couche diélectrique

MM. Pages

entourant des particules conductrices en suspension dans un électrolyte 672

JOLIBOIS (Bernard). — Voir *Tudo* (*Joseph*) et *divers* 1821, 2070

JOLIVET (Michel). — Voir *Haultecœur* (*Bernard*) et *divers* 1957

JOLY (Guy). — Voir *Jacquesg* (*Jean-Claude*) et *divers* 969

JOLY (Jean-Pierre). — Voir *Germain* (*Jean-Eugène*) et *Jean-Pierre Jolg* 824

JOSIEN (François-André). — Voir *Zénaïdi* (*Nézih*) et *divers* 795

JOSIEN (Mlle Marie-Louise). — Voir *Baron* (Mme *Marie-Hélène*) et *divers* 1321

JOUAN (Michel) et NGUYEN QUY DAO. — Mise en évidence d'un changement de phase de l'éthylènediamine solide 1987

JOUD (Jean-Charles), Nicolas EUSTATHOPOULOS et Pierre DESRÉ. — Mesure des tensions et entropies superficielles de cuivre, de l'argent et du plomb liquide par la méthode de la goutte posée sur support de graphite... 549

JOUTY (Roger). — Voir *Niazi* (*Ahmed*) et *divers* 1983

JOYARD (Jacques) et Daniel CHEVALLIER. — Étude du manganèse chloroplastique par résonance paramagnétique électronique...... 1649

JOYEUX (Pierre). — Voir *Granger* (*Robert*) et *divers* 1799

JUBIER (Alain). — Voir *Huet* (*François*) et *divers* 1229

JUGIE (Gérard). — Voir *Pradayrol* (*Marc*) et *divers* 260

JUGIE (Gérard) et Jean-Pierre LAUSSAC. — Les complexes d'addition du phosphite de méthyle et des bromoboranes $(CH_3O)_3P \rightarrow BH_{3-n}Br_n$: synthèse et analyse structurale par spectrographie de résonance magnétique nucléaire (^{31}P, ^{11}B et ^{1}H) 1668

JULIA (Marc) et Daniel MANSUY. — Cyclisations radicalaires; cyclisation oxydante du méthyl-2 heptadiène-2.6 par le système peroxyde de benzoyle-sels de cuivre : Nature de l'entité qui se cyclise 408

JULIA (Sylvestre), Bernard CAZES et Chanh HUYNH. — Étude des carbanions de benzyloxyacétonitriles substitués; formation de composés carbonylés 2019

JULIA (Sylvestre) et Richard J. RYAN. — O-méthylation d'amides secondaires par le fluorosulfonate de méthyle 1207

JULIEN (Jacques), Jean-Claude POITE, Gérard SALMONA et Émile-Jean VINCENT. — Spectrométrie de masse. Étude de la fragmentation des bis-alkylthio-3.5 cyano-4 isothiazoles 1871

JULIEN (Pierre). — Voir *Chassaing* (*Jean*) et *Pierre Julien* 871

JULIEN (René), Parviz KHODADAD et Lamine BALDÉ. — Tétratellurites de potassium $K_2Te_4O_9$ et $K_2Te_4O_9$, 4 H_2O 382

JULLIEN (Henri). — Voir *Henry* (*François*) et *Henri Jullien* 639, 684

K

KALCK (Philippe) et René POILBLANC. — Préparation et propriétés d'une série de dérivés du π-cyclopentadiénylhydrurodicarbonyle fer. 66

MM. Pages

KALLEL (Habib) et Charles PAQUOT. — Concentration des constituants insaponifiables des huiles par extraction liquide-liquide..... 1524

KAMINARIS (D. M.). — Voir *Galinos* (*A. G.*) et *divers* 185

KAPPENSTEIN (Charles) et René HUGEL. — Préparation et propriétés d'un cyanure mixte de cuivre (I) et (II) 362

KEDDAM (Michel). — Voir *Gabrielli* (*Claude*) et *divers* 123

KERAVEC (Maurice). — Voir *Férard-Brunner* (Mme *Jacqueline*) et *divers* 2111

KERGOAT (René). — Voir *Sala-Pala* (*Jean*) et *divers* 595

KESSLER (Henri) et André HATTERER. — Sur un nouveau type de molybdate et de tungstate basique de potassium de formule $K_6Me_2O_9$ (Me = Mo, W) 623

KHODADAD (Parviz). — Voir *Céolin* (*René*) et *divers* 1731

— Voir *Julien* (*René*) et *divers* 382

KIRKIACHARIAN (Berdj Serge). — Sur une nouvelle synthèse de la (±)-triméthylbrazi-line 2096

KIRSCH (Gilbert). — Voir *Cagniant* (*Paul*) et *divers* 711

— Voir *Cagniant* (*Paul*) et *Gilbert Kirsch*. 1394, 2179

KODRATOFF (Yves) et Jean DEMARQUAY. — Utilisation d'un modèle pour simuler la désorption de la surface d'un oxyde métallique. 326

KOEHLER (Claude). — Voir *Chevillot* (*Jean-Pierre*) et *divers* 116

KOENIG (Max). — Voir *Munoz* (*Aurelio*) et *divers* 1413

KOLB (Mme Jean-Pierre), née Annie BRUNE. — Voir *Barnathan* (*Gilles*) et *divers* 2192

KRÓL (Janusz). — Voir *Truszkowski* (*Wojciech*) et *Janusz Król* 2148

KRYVENKO (Michel). — Voir *Técher* (*Henri*) et *divers* 1081

KUHNAST (Mme Michel), née France-Anne FLORENTIN. — Voir *Fléchon* (*Jean*) et Mme *France-Anne Kuhnast* 707, 1601

KURLAT (David), Claude POTARD, Pierre HICTER et Étienne BONNIER. — Détermination expérimentale du coefficient d'autodiffusion du tellure liquide et de sa variation avec la température 1009

L

LABRIOLA (Rafaël) et Guy OURISSON. — Synthèse et configuration de l'alnincanone... 306

LACAZE (Pierre-Camille). — Voir *Castellonèse* (*Paul*) et *Pierre-Camille Lacaze* 2050

LACOMBE (Paul). — Voir *Laurent* (*Jean-Pierre*) et *divers* 1549

— Voir *Texier* (*Claude*) et *divers* 1332

LAFONT (Raymond). — Voir *Périnet* (*Guy*) et *Raymond Lafont* 272

LAFORGUE (Alexandre). — Voir *Ammar* (*Mahmoud*) et *divers* 2140

LAFORGUE (Mme Alexandre), née Denise KANTZER. — Voir *Ammar* (*Mahmoud*) et *divers* 2140

— Voir *Jeanne* (*Alain*) et Mme *Denise Laforgue-Kantzer* 1328, 1367

— Voir *Olivier* (*Alain*) et *divers* 1609

MM. Pages

LAGARDE (PATRICK), MICHEL BISCONDI et JACQUES LÉVY. — Observation par microscopie électronique en transmission de joints de grains dans des bicristaux orientés d'aluminium après fluage intergranulaire........ 129
LAHAYE (JACQUES). — Voir *Prado* (*Gilles*) et *Jacques Lahage*.................... 569, 1880
LALANDE (ROBERT), JEAN-PIERRE PILLION, Mmes FRANCINE FLIES et JEANINE ROUX. — Synthèse et polymérisation de dérivés vinyliques du paracymène................ 2060
— Synthèse et dimérisation d'isopropénylparacymènes.......................... 2158
LALAUZE (RENÉ). — Voir *Soustelle* (*Michel*) et *René Lalauze*........................ 1972
LAMBERTIN (MICHEL). — Voir *Barret* (*Pierre*) et *divers*.............................. 927
LAMBLA (MORAND), TAOFIKI AMINOU, PATRICE LE ROY et MARC SAVELIEFF. — — Un effet de mémoire propre à la macromolécule isolée.......................... 1555
LAMY (CLAUDE). — Voir *Herrmann* (*Cal C.*) et *divers*.............................. 31
LANDAIS (JEAN). — Voir *Hecquet* (*Bernard*) et *Jean Landais*.......................... 1353
LANG (JEAN). — Voir *Gaudé* (*Jean*) et *Jean Long*................................... 521
LANGERON (JEAN-PAUL). — Voir *Lorang* (*Gérard*) et *divers*.................. 160, 616
LAPASSET (GILLES). — Voir *Laurent* (*Jean-Pierre*) et *divers*........................ 1549
— Voir *Vassel* (*Alain*) et *divers*............ 494
LAPASSET (JACQUES) et ALAIN ESCANDE. — *Erratums* relatifs à une précédente communication : Structure cristalline et moléculaire de l'acétyl-1 bromo-4 pyrazole (t. 273, 1971, p. 728)........................... 433
LAPLACE (GÉRARD). — Voir *Tudo* (*Joseph*) et *Gérard Laplace*......................... 1382
LAPUJOULADE (JEAN) et KENNETH STEPHEN NEIL. — Influence de l'orientation cristalline sur l'enthalpie d'adsorption de l'hydrogène sur le nickel aux faibles taux de recouvrement......................... 2125
LARAGNÉ (Mme JEAN-JACQUES), née CHRISTIANE WALTER, MM. KALESORY TRAORE et JEAN BRENET. — Sur la décomposition et la réduction thermiques du perrhénate de nickel.................... 437
LARCHEVÊQUE (MARC). — Voir *Cuvigny* (Mlle *Thérèse*) et *divers*.................. 797
LARGE (JEAN-FRANÇOIS), RENÉ MARTIN et MICHEL NICLAUSE. — Influence complexe de H_2S sur la pyrolyse homogène du butane normal.................................. 322
LASCOMBE (JEAN). — Voir *Perrot* (*Michel*) et *divers*................................ 104
LATTES (ARMAND). — Voir *Bénard* (*Christian*) et *divers*............................. 2182
— Voir *Gasel* (*Antoine*) et *Armand Lattes*... 1398
— Voir *Martino* (*Robert*) et *divers*........... 1568
LAURENÇO (CLAUDE). — Voir *Burgada* (*Ramon*) et *divers*....................... 419
LAURENT (ANDRÉ). — Voir *Berthou* (*Jean*) et *divers*............................... 157
LAURENT (ANDRÉ), Mme ÉLIANE LAURENT et M. MARC THOMALLA. — Oxydation anodique d'acides insaturés.................. 1537
LAURENT (Mme ANDRÉ), née ÉLIANE DIEUZEIBE. — Voir *Laurent* (*André*) et *divers*... 1537
LAURENT (JEAN-PIERRE), GILLES LAPASSET, MARC AUCOUTURIER et PAUL LACOMBE. — Mise en évidence par autoradiographie à haute résolution de l'interaction hydrogène-dislocation dans le fer........................ 1549
LAUSSAC (JEAN-PIERRE). — Voir *Jugie* (*Gérard*) et *Jean-Pierre Laussac*............ 1668
— Voir *Pradagrol* (*Marc*) et *divers*........... 260
LAVIRON (ÉTIENNE) et LOÏC ROULLIER. — Réduction polarographique de naphthyridines. 1489
LEANDRI (GILBERT). — Voir *Monti* (*Honoré*) et *divers*.................................. 734
LE BIHAN (JEAN-YVES). — Voir *Brule* (*Gérard*) et *Jean-Yves Le Bihan*.................. 1218
— Voir *Jaouen* (*Gérard*) et *divers*........... 902
— Voir *Patin* (*Henri*) et *Jean-Yves Le Bihan*. 1861
LE BIHAN (JEAN-YVES) et RENÉ DABARD. — Voie d'accès aux indéno-(1.2 *c*) thiophénones-4 substituées......................... 726
LEBLANC (JEAN-CLAUDE). — Voir *Dormond* (*Alain*) et *divers*.............................. 1707
LE BLANC (Mme JEAN-LOUIS), née ANNIE SOREAU et M. JEAN ROUXEL. — Sur les types structuraux des composés intercalaires $MSnS_2$ (M = Li, Na, K, Rb)............... 786
LE BORGNE (JEAN-YVES) et Mlle MARTINE TARAN. — Propriétés de bromhydrates d'amines allyliques bromées : action de l'acétate et du carbonate de potassium.......... 415
— Obtention d'esters et de diamines diéthyléniques à partir de bromhydrates d'amines allyliques bromées......................... 1084
LEBUGLE (ALBERT) et GÉRARD MONTEL. — Sur les différents processus d'oxydation du diborure de zirconium...................... 1512
LE CARS (YVES), Mlle JEANINE THÉRY et M. ROBERT COLLONGUES. — Sur la non-stœchiométrie et la stabilité des alumines β et β''.. 4
LECLÈRE (CHRISTIAN). — Voir *Escard* (Mme *Jacqueline*) et *divers*........................ 1645
LE CORRE (CHRISTIAN), ALAIN MALVE, CHARLES GLEITZER et JACQUES FOCT. — Étude par effet Mössbauer des formes hautes et basses températures des oxydes Li_5FeO_4 et $Li_5Fe_xAl_{1-x}O_4$.......................... 466
LE COUSTUMER (GÉRARD) et YVES MOLLIER. — Action d'amines aromatiques N-alkylées sur des sels d'aryl-4 méthylthio-3 dithiole-1.2 ylium.......................... 1215
LEDOUX (Mlle FLORENCE). — Voir *Gillot* (*Bernard*) et *divers*.......................... 768
LEFEBVRE (JEAN). — Voir *Mazières* (*Jacques*) et *Jean Lefebvre*.......................... 2129
LE FLEM (GILLES). — Voir *Fava* (*Jean*) et *divers*................................... 1837
— Voir *Salmon* (*Roger*) et *Gilles Le Flem*..... 292
LEFOUR (JEAN-MICHEL). — Voir *Eisenstein* (Mlle *Odile*) et *divers*........................ 1310
LE GALL (MICHEL), DANIEL MEIMOUN et ANDRÉ PARISOT. — Méthode d'élimination rapide des agents alcalins de gonflement des fibres de cellulose.......................... 1496
— Procédé d'obtention de celluloses à inclusions organiques.................................. 1557
LE GALLIC (DANIEL). — Voir *Codron* (*Bernard*) et *divers*.................................. 789

MM. Pages
LÉGER (Jean-Michel), Pierre MARSAU et Jacques HOUSTY. — Structure cristalline du 5-chloro 7-iodo 8-quinolinol (chloroiodoquine)................................ 1991
LE GOFF (Mme Roger), née Marie-Thérèse LE BRIS. — Voir *Beugelmans* (*René*) et *divers*................................ 882
LE GOFFIC (François) et Mlle Martine CHEVEREAU. — L'adényl-gentamycine C_1 : un dérivé de la gentamycine inactivée par des bactéries porteuses d'un R-facteur..... 535
LE GOFFIC (François), Alain GOUYETTE et Alain AHOND. — Une nouvelle synthèse du système 6 H-pyrido-(4.3 *b*) carbazolique. 1948
— Nouvelle synthèse de l'ellipticine et ses analogues structuraux................ 2008
LEGRAND (Jean-Claude) et Jean TARDIEU DE MALEISSYE. — Décomposition thermique du propyne entre 700 et 1000°C...... 2042
LEGRAND (Pierre). — Voir *Huvenne* (*Jean-Pierre*) et *Pierre Legrand*................ 2073
LE GUILLANTON (Georges). — Utilisation de la cyclopentylidène-2 cyclopentanone à la préparation de dérivés décahydro-as-indacéniques et hexahydro-as-indacéniques (VI). Condensation de la cyclopentylidène-2 cyclopentanone avec le malononitrile et le cyanacétate d'éthyle........................ 895
LE HÉRICY (Jacques). — Voir *Mathieu* (*Gérard*) et *divers*...................... 1657
LEHR (Pierre). — Voir *Déchamps* (*Michel*) et *divers*................................ 444
LEJAY (Étienne). — Voir *Epelboin* (*Israël*) et *divers*................................ 1780
LEJUS (Mlle Anne-Marie). — Voir *Tueta* (*Roger*) et *divers*...................... 1925
LE LANN (Mme Jean-Yves), née Alice BRUNEL. — Mise en évidence dans l'aluminium de haute pureté de germes de recristallisation formés par la transformation de Rowland................................ 1627
LELIÈVRE (Joël), Pierre LETELLIER et René GABORIAUD. — Influence du milieu et des substituants sur quelques substitutions nucléophiles de l'aniline................ 748
LEMAIRE (Bernard). — Voir *Bolhorel* (*Pierre*) et *divers*................................ 1541
LEMAIRE (Bernard), Georges FOURCHE et Pierre BOTHOREL. — Interactions moléculaires orientées entre alcanes normaux et cyclanes................................ 1481
LEMAIRE (Jacques). — Voir *Arnaud* (*René*) et *divers*................................ 2144
LEMASSON (Philippe). — Voir *Baticle* (Mme (*Anne-Marie*) et *divers*.................. 579
LE MEN (Jean). — Voir *Hugel* (Mme *Georgette*) et *divers*................................ 1350
LE MEUR (Bernard). — Recherches sur les conditions de réversibilité des équilibres dans les solutions d'isopolytungstates............ 1929
LE MOAN (Georges). — Voir *Chaigneau* (*Marcel*) et *Georges Le Moan*............ 59
LE MOIGNE (François). — Voir *Dormond* (*Alain*) et *divers*........................ 1707
LEMOINE (Paul), Jean BRENET et Maurice GROSS. — Sur les produits de la décomposition thermique du dirhénium décacarbonyle. 1
LENOIR (Mme Michel), née Jeannine MIRON. — Voir *Jenln* (*Pierre*) et *divers*............ 672
MM. Pages
LEPAGE (Yves). — Voir *Villessol* (*Daniel*) et *Yves Lepage*................. 85, 1410, 1466
LEPAGE (Yves) et Mme Lucette LEPAGE-LOMME. — Accès à la série naphtacénique... 2212
LEPAGE (Yves) et Alain VÉRINE. — Synthèse de quinones polycycliques par carbanions................................ 1534
LEPAGE (Mme Yves), née Lucette LOMME. — Voir *Lepage* (*Yves*) et Mme *Lucette Lepage-Lomme*................................ 2212
LEROUX (Yves). — Voir *Combret* (*Jean-Claude*) et *divers*........................ 1404
LEROY (Jean-Marie). — Voir *Delobel* (*René*) et *Jean-Marie Leroy*.................. 1286
LEROY (Mme Jean Simon), née Mlle Françoise VENAT. — Voir *Busetta* (*Bernard*) et *divers*. 153
— Voir *Colleter* (*Jean-Claude*) et *divers*............ 1803
LE ROY (Patrice). — Voir *Lambla* (*Morand*) et *divers*................................ 1555
LE SAINT (Jacques). — Voir *Courtot* (*Pierre*) et *Jacques Le Saint*........................ 426
LESEC (James). — Voir *Bruneau* (*Claude M.*) et *divers*................................ 2152
— Voir *Bruneau* (*Claude M.*) et *James Lesec*. 143
LESOURD (Jean-Baptiste) et Mlle Catherine VALLET. — Étude électrochimique de la solubilité du chlorure d'argent dans les nitrates de lithium et de sodium fondus et leurs mélanges................................ 1364
LESTRADE (Jean-Claude). — Voir *Gabrielli* (*Claude*) et *divers*........................ 123
LETELLIER (Pierre). — Voir *Lelièvre* (*Joël*) et *divers*................................ 748
LÉTOFFÉ (Jean-Marie). — Voir *Auroux* (Mme *Aline*) et *divers*........................ 1297
LETY (Alain). — Voir *Fourche* (*Georges*) et *divers*................................ 559
LETY (Mme Alain), née Chantal SISTEL, MM. Bernard SÉBILLE, Roland AUDEBERT et Claude QUIVORON. — Étude de la solubilité de la polyvinyl-pyrrolidone dans des mélanges binaires halogénoforme-alcools. 256
LEVAS (Émile). — Voir *Levas* (Mme *Marcelle*) et M. *Émile Levas*........................ 1357
LEVAS (Mme Émile), née Marcelle BŒLENS et M. Émile LEVAS. — Synthèse des acides bromo et dibromométhylène-succiniques (bromoitaconiques)........................ 1357
LEVASSEUR (Alain). — Voir *Lloyd* (*Douglas J.*) et *divers*........................ 1684
LÉVÈQUE (Jean-Claude). — Voir *Hedayatullah* (*Mir*) et *divers*.............. 1937
LÉVY (Jacques). — Voir *Lagarde* (*Patrick*) et *divers*................................ 129
LÉVY (Jacques) et Jean RIEU. — Sur la nature de divers types de défauts observés dans des monocristaux d'alliages Fe-Al ordonnés de type L 2_0.................. 836
LÉVY (Jean). — Voir *Hugel* (Mme *Georgette*) et *divers*................................ 1350
L'HELGOUALCH (Hervé). — Voir *Rannou* (*Jean-Pierre*) et *divers*.................. 612
LIARD (Jean-Louis), Bruno JASSE et Raymond POISSON. — Contribution à l'étude de l'isomérisation *cis-trans* au cours de la polycondensation d'anhydrides maléïques substitués et de diols............... 1791
LIGEON (Émile). — Voir *Boissier* (Mlle *Michèle*) et *divers*........................ 1876

MM. Pages

LIKFORMAN (Mme JOSEPH), née ANNA GOLDSTEIN, Mlles DANIÈLE MESSIN, MICHELINE GUITTARD et M. JEAN FLAHAUT. — Sur les séléniures supérieurs d'indium In_2Se_3, In_5Se_7 et In_6Se_7.......... 378
LION (CLAUDE). — Voir *Dubois* (*Jacques-Émile*) et *Claude Lion*.............. 303, 1073
LLONCH (JEAN-PAUL) et ÉMILE FRAINNET. — Sur la synthèse d'énamines siliciées....... 70
LLOYD (DOUGLAS J.), ALAIN LEVASSEUR et CLAUDE FOUASSIER. — Étude structurale d'une nouvelle famille d'halogénoborates... 1684
LOÏZOS (Mme MAY) [Mme ALBERT MARIE DE FICQUELMONT]. — Voir *Dubois* (*Jacques-Émile*) et Mme *May Loïzos*............... 1130
LORANG (GÉRARD), VU QUANG KINH et JEAN-PAUL LANGERON. — Sur la longueur optimale du lit de résine anionique Dowex 1 utilisée dans la purification poussée des solutions molybdiques.................... 160
— Partage du molybdène et du tungstène entre la résine Dowex 1 × 8 et des solutions de sels d'ammonium...................... 616
LORE (JOËL), ALAIN JARDY, Mlle ANNIE FALGUIÈRES et M. ROBERT ROSSET. — Mesure de la surface électrochimique d'électrodes de graphite...................... 1979
LORIERS (Mme JEAN), née CHRISTIANE SUSSE. — Voir *Bastide* (*Jean-Pierre*) et *divers*........ 562
LORMAND (GÉRARD) et JEAN-CLAUDE PIERI. — Rôle de l'évaporation, de la diffusion superficielle et de l'oxydation dans le phénomène d'électromigration de joints de grains de type quelconque dans les bicristaux d'aluminium (99,995 %).................... 940
LORTHIOIR (GÉRARD). — Voir *Nardin* (*Mario*) et *divers*........................ 2168
LOTZ (BERNARD). — Structure cristalline de la polyglycine 1........................ 1907
LOYER (GEORGES). — Voir *Sabench* (*Jean*) et *divers*................................ 923
LOZÉ (Mlle CHRISTIANE DE). — Voir *Baron* (Mme *Marie-Hélène*) et *divers*............... 1321
LUCAS (JACQUES). — Voir *Rannou* (*Jean-Pierre*) et *divers*................................ 612
LUCAS (MICHEL). — Voir *Trobriand* (Mlle *Anne de*) et *divers*............................ 919
LUCAS (MICHEL) et Mme MARIE-MADELEINE MARCIACQ-ROUSSELOT. — Influence des sels d'ammonium quaternaires sur la « structure » de l'eau......................... 312
LUCAS (MICHEL) et Mlle ANNE DE TROBRIAND. — Relation entre la capacité calorifique des solutés dans l'eau et leur influence sur la structure de celle-ci................. 1361
— Corrélation entre l'activité de l'eau dans les solutions aqueuses de sels d'ammonium quaternaires et l'effet de ceux-ci sur la structure de l'eau............................ 1757
LUCQUIN (MICHEL). — Voir *Baillet* (Mlle *Christiane*) et *divers*.................... 146
LUKACS (GABOR), XAVIER LUSINCHI, EDWARD W. HAGAMAN, BRIAN L. BUCKWALTER, FRED M. SCHELL et ERNEST WENKERT. — Résonance magnétique nucléaire du ^{13}C de produits naturels et apparentés XII et IV. Stéroïdes fluorés... 1458
LUMBROSO (HENRI). — Voir *Bertin* (*Daniel Marcel*) et *divers*.................... 462, 1875

MM. Pages

LUMBROSO (HENRI), DANIEL MARCEL BERTIN et FRANÇOIS MATHEY. — Sur les moments électriques de quelques phospholes. 100
LUQUE (ALBERT). — Morphologie des dépôts de bore sur carbone pyrolytique............. 286
LUSINCHI (XAVIER). — Voir *Lukacs* (*Gabor*) et *divers*................................ 1458
LUSSAN (CLAUDE). — Voir *Bothorel* (*Pierre*) et *divers*................................ 1541

M

MAC CORDICK (JOHN), CLAUDE DEVIN, ROGER PERROT et RAYMOND ROHMER. — Étude des composés du type $M^{IV}Cl_4$, 2 NOCl (M = Zr, Hf, Th) par spectroscopie infrarouge et Raman.................... 278
MADAR (ROLAND). — Voir *Nardin* (*Mario*) et *divers*................................ 2168
MADEC (CHRISTIAN). — Voir *Courtot-Coupez* (Mme *Jacqueline*) et M. *Christian Madec*..... 1673
MAGNIER (CLAUDE). — Voir *Svoronos* (*Démosthène-Renos*) et *Claude Magnier*....... 1833
MAHAMA (ISSOUFOU). — Voir *Grenier* (*Jean-Claude*) et *Issoufou Mahama*.............. 1063
MAHE (RENÉ). — Voir *Brusset* (*Henry*) et *divers*................................ 1293
MAITTE (PIERRE). — Voir *Couturier* (*Daniel*) et *divers*................................ 1853
MAJORAL (JEAN-PIERRE), ROBERT PUJOL et JACQUES NAVECH. — Influence du solvant sur l'équilibre conformationnel de quelques oxo-2 dioxaphosphorinanes-1.3.2........... 213
MALAMAN (BERNARD), ALAIN COURTOIS, JACQUES OUVRARD et ROLAND WANDJI. — Préparation et étude du germaniure Fe_6Ge_5 x à l'état monocristallin.................. 1181
MALATERRE (PIERRE). — Voir *Herrmann* (*Cal C.*) et *divers*........................ 31
MALAVAUD (CHRISTIAN). — Voir *N'Gando M'Pondo* (*Théophile*) et *divers*............ 2026
MALLET (MARC), GUY QUEGUINER et PAUL PASTOUR. — Contribution à l'étude des pyridines-2.3 et -3.4................. 719
MALVE (ALAIN). — Voir *Le Carre* (*Christian*) et *divers*................................ 466
MANIER (GÉRARD). — Voir *Chermant* (*Jean-Louis*) et *divers*........................ 1177
MANOLI (JEAN-MARIE) et GUY PANNETIER. — Étude cristallochimique des sulfates doubles $A^IB^{III}(SO_4)_2$, $n\,H_2O$, avec A^I = K, NH_4, Rb, Cs; B^{III} = In, Tl^{III} et n = 4 ou 2. Mise en évidence de nouvelles phases dihydratées tricliniques................................ 792
MANSON (NUMA). — Voir *Bouriannes* (*Robert*) et *divers*................................ 817
MANSUY (DANIEL). — Voir *Julia* (*Marc*) et *Daniel Mansuy*........................ 408
MARAINE (Mme PHILIPPE), née COLETTE GIROUX. — Voir *Bouaziz* (*Roger*) et Mme *Colette Maraine*......................... 390
MARAVAL (Mlle SIMONE), MM. PAUL SALLÉ, JACQUES DIXMIER et PIERRE PLURIEN. — Fluorures complexes de magnésium et d'uranium................................ 955
MARCHAND (ANDRÉ). — Voir *Rouillon* (*Jean-Claude*) et *André Marchand*.......... 112, 225
MARCHIVE (DANIEL). — Voir *Treheux* (*Daniel*) et *divers*................................ 1260

MM. Pages

MARCHON (JEAN-CLAUDE) et ANTONIO BARBOSA. — Réduction catalytique de l'eau dans le tétrahydrofuranne en présence de dichlorotitanocène........................ 1438

MARCIACQ (Mme JEAN-CLAUDE), née MARIE-MADELEINE ROUSSELOT. — Voir *Lucas (Michel)* et Mme *Marie-Madeleine Marciacq-Rousselot*............................... 312

— Voir *Trobriand* (Mlle *Anne de*) et *divers*...... 919

MARÉCHAL (ERNEST). — Voir *Heilbrunn (Alain-Georges)* et *Ernest Maréchal*... 1069, 1149

MARGINEANU (FLORIN). — Voir *Abello (Louis)* et *Florin Margineanu*............. 916

MARONI (PIERRE), LOUIS CAZAUX, JEAN-PIERRE GORRICHON, PIERRE TISNÈS et JEAN-GÉRARD WOLF. — Calcul empirique des déplacements chimiques dans le tétrachlorure de carbone en série dioxannique. Effet des groupements méthyles sur les protons du cycle......................... 528

— Id. Effets des groupements méthylés sur les méthyles du cycle......................... 646

MARRAUD (MICHEL). — Voir *Aubry (André)* et *divers*.................................. 1378

MARSAU (PIERRE). — Voir *Dorignac-Calas* (Mme *Marie-Reine*) et M. *Pierre Marsau*..... 1806

— Voir *Léger (Jean-Michel)* et *divers*......... 1991

MARSAU (PIERRE) et JACK GAUTHIER. — Structure cristalline du maléate de méthoxy-3 (diméthylamino-3' propyl)-10 phénothiazine. 1915

MARSAULT (Mme JEAN-PIERRE), née FRANÇOISE HÉRAIL. — Voir *Quemeneur* (Mme *Marie-Thérèse*) et *divers*.............. 2194

MARTELLI (JACQUES) et ROBERT CARRIÉ. — Cycloaddition des diazométhane et diazoéthane aux esters cinnamylidènes maloniques. Thermolyse des pyrazolines obtenues..... 1222

MARTIN (GÉRARD JEAN). — Voir *Quemeneur* (Mme *Marie-Thérèse*) et *divers*.............. 2194

MARTIN (Mme GÉRARD), née MARYVONNE MARTIN. — Voir *Dorie (Jean-Paul)* et *divers*. 2022

MARTIN (RENÉ). — Voir *Large (Jean-François)* et *divers*.................................. 322

MARTINET (PIERRE). — Voir *Michel* (Mlle *Marie-Andrée*) et *divers*.................. 470

MARTIN-GARIN (Mme LIONEL), née RÉGINA BRUN, MM. PHILIPPE BEDON et PIERRE DESRÉ. — Calcul des volumes de mélange de certains alliages liquides binaires dilués, base sur un modèle en électrons libres..... 676

MARTINO (ROBERT), ARMAND LATTES, Mmes FRANÇOISE IMBERLIN et RAYMONDE MATHIS. — Aziridines IV : Intensités de la bande de vibration de valence ν_{NH} dans quelques aziridines secondaires. Application à l'évaluation de l'équilibre conformationnel. 1568

MASSE (RENÉ) et ANDRÉ DURIF. — Préparation et données cristallographiques sur quelques monophosphates de type yavapaiite.... 1692

MASSON (JEAN-PIERRE) et JACQUES DEVYNCK. — Étude électroanalytique dans le fluorure d'hydrogène liquide. Réalisation d'électrodes et domaine d'électroactivité..... 1508

MASSON (SERGE), ANDRÉ THUILLIER et DIDIER VILLEMIN. — Chloration des alcènes dans le diméthylformamide : préparation de dérivés *cis*-1.2 disubstitués du cyclohexane et du cyclopentane par l'intermédiaire de chlorures d'iminium (ou immonium)....... 2092

MATARASSO (Mme MICHEL), née ÉLISABETH TCHIROUKHINE et M. PAUL CADIOT. — Dérivés allyliques deutériés, crotyliques et α-méthallyliques de l'étain................ 2118

MATECKI (MARC), ANDRÉ THOMY et XAVIER DUVAL. — Intervention de la dimérisation dans l'adsorption de monoxyde d'azote sur nitrure de bore.................................. 15

MATHEY (FRANÇOIS). — Voir *Lumbroso (Henri)* et *divers*.................................. 100

MATHEY (FRANÇOIS) et JEAN BENSOAM. — Étude de la fluoruration directe des phosphoramides.................................. 993

— Nouvelle préparation des difluorophosphoranes à l'aide de M_0F_6.................. 1095

MATHIEU (GÉRARD), Mme SYLVIANE GUIOT et M. JACQUES LE HÉRICY. — Purification électrolytique de l'argent.................. 1657

MATHIEU (JEAN). — Parité et stéréochimie des réactions concertées........................ 81

MATHIEU (JEAN-CLAUDE). — Voir *Bacha (Abderrahman)* et *divers*.................. 680

MATHIEU (MICHEL). — Voir *Boisselle (Roland)* et *divers*.................................. 473

MATHIS (CLAUDE) et BERNARD FRANÇOIS. — Étude de l'influence de la benzoquinone sur la copolymérisation du styrène et du méthacrylate de méthyle amorcée par le calcium. 1263

MATHIS (Mme FERDINAND), née RAYMONDE NOËL. — Voir *Martino (Robert)* et *divers*... 1568

MATHIS (Mme FERDINAND) et M. RAMON BURGADA. — Intensité de la bande d'absorption ν_{NH} dans quelques spirophosphoranes... 1156

MAUREL (RAYMOND). — Voir *Guisnet (Michel)* et *divers*........................ 2102, 2137

MAURET (PIERRE) et GUY GUERCH. — Polymérisation d'hydrocarbures acétyléniques symétriques sur le « bimésitylcobalt »....... 1340

MAURETTE (Mlle MARIE-THÉRÈSE). — Voir *Bénard (Christian)* et *divers*.............. 2182

MAURIN (MAURICE). — Voir *Cade (Alain)* et *divers*.................................. 1054

— Voir *Olivier-Fourcade* (Mme *Josette*) et *divers*. 1185

— Voir *Philippot (Étienne)* et *Maurice Maurin*. 518

— Voir *Tedenac (Jean-Claude)* et *divers*........ 962

MAUZÉ (BERNARD), GILLES COURTOIS et Mme LÉONE MIGINIAC. — Étude de l'addition d'organométalliques au pentène-2 yne-4 ol-1.................................. 658

MAVOUNGOU GOMÈS (LOUIS). — Synthèse de nouveaux systèmes hétérocycliques, dérivés du 5-*H*-dibenzo-(*a*, *d*) cycloheptène....... 73

MAZALEYRAT (JEAN-PAUL) et ZOLTAN WELVART. — Sur la substitution d'un groupement cyano des nitriles tertiaires par action du lithium-anthracène............ 800

MAZIÈRES (JACQUES) et JEAN LEFEBVRE. — Étude d'un complexe de l'antimoine pentavalent avec le tartrate, formé en milieu neutre.................................. 2129

MAZILLE (HENRI) et GILBERT MONNIER. — Fissuration sous contraintes en milieu nitrate d'un alliage fer-azote : sur l'influence des contraintes et du vieillissement............ 760

MEBAZAA (MOHAMED HABIB). — Voir *Fugnitto* (Mme *Rose*) et *divers*.................. 2206

MEIMOUN (DANIEL). — Voir *Le Gall (Michel)* et *divers*........................ 1496, 1557

MELLOTTÉE (HENRY). — Voir *Panah (Mohamad)* et *divers*........... 598, 1430, 1564

MM. Pages

MÉLY (BERNARD) et Mme ALBERTE PULLMAN. — Inclusion d'effets dynamiques dans l'étude des réactions de protonation : cas de la formamide ... 1371

MENTZEN (BERNARD). — Voir *Auroux* (Mme *Aline*) et *divers* ... 1297

— Voir *Claudel* (*Bernard*) et *divers* ... 1417

— Voir *Prost* (*Michel*) et *Bernard Mentzen* ... 1123

MÉRAULT (GEORGES), PAUL BOURGEOIS et JACQUES DUNOGUÈS. — Action d'halogénures propargyliques et alléniques sur le magnésium et le triméthylchlorosilane en présence d'hexaméthylphosphorotriamide. Synthèse du triméthylsilylallène ... 1857

MERCIER (DANIEL). — Voir *Beugelmans* (*René*) et *divers* ... 882

MERCIER (RENÉ) et JEAN BERNARD. — Identification de quelques phases solides résultant de l'action de As_2O_3 sur H_2SO_4 concentré, et divers oléums ... 401

MERCURIO (JEAN-PIERRE). — Voir *Étourneau* (*Jean*) et *divers* ... 1688

MERGAULT (PIERRE), JEAN-CLAUDE VALOGNES, Mme JOCELYNE GARBARZ-OLIVIER et M. CHRISTIAN GUILPIN. — Analyse spectrométrique de la lumière émise à l'anode pendant l'effet d'anode au cours de l'électrolyse de certaines solutions aqueuses d'électrolytes ... 241

MÉRING (JACQUES). — Voir *Raulureau* (*Michel*) et *divers* ... 269

MÉROUR (JEAN-YVES). — Voir *Roustan* (*Jean-Louis*) et *divers* ... 537

MESSIN (Mlle DANIÈLE). — Voir *Likforman* (Mme *Anna*) et *divers* ... 378

MÉTAYER (ALAIN), Mlle JACQUELINE VIALA, MM. ANTONIO ALCAIDE et MICHEL BARBIER. — Synthèses de quelques stérols à 26 atomes de carbone ... 662

MEYER (Mlle PAULETTE). — Polymorphisme du chlorate de sodium ... 843

M'FOUNDOU (ÉTIENNE), KOUASSI HOUNG-BOSSA et GUY BERTHON. — Comparaison des stabilités des complexes de l'argent avec la pyridine et ses dérivés mono et diméthyl-substitués ... 832

MICHEL (CLAUDE). — Voir *Allais* (*Gérard*) et *divers* ... 1625

— Voir *Groult* (*Daniel*) et *divers* ... 374

MICHEL (Mlle MARIE-ANDRÉE), MM. PIERRE MARTINET, GUY MOUSSET et JACQUES SIMONET. — Électroréduction des dérivés carbonylés α-insaturés. Comportement, à l'électrode à gouttes, des phénones α-éthyléniques ... 470

MICHELON (Mme ALAIN), née MONIQUE LERAY et M. GILBERT HERVÉ. — Étude des 1-métalli-11-tungstoantimoniate (III) et bismuthate (III). Existence d'un 5-tungsto-2-antimoniate (III) ... 209

MIGINIAC (Mme PHILIPPE), née LÉONE GROIZELEAU. — Voir *Mauzé* (*Bernard*) et *divers* ... 658

MILLOT (FRANÇOIS), JEAN MOREL et FRANÇOIS TERRIER. — Complexes de Meisenheimer du dinitro-2.6 trifluorométhylsulfonyl-4 anisole ... 23

— *Erratums* ... 435

MINOT (CHRISTIAN). — Voir *Eisenstein* (Mlle *Odile*) et *divers* ... 1310

MM. Pages

MOAN (MICHEL) et CLAUDE WOLFF. — Viscosité des solutions très diluées de carboxyméthyl-celluloses en l'absence d'électrolyte neutre ... 1492

MOLHO (DARIUS). — Voir *Anker* (*Daniel*) et *divers* ... 650

MOLINIÉ (PHILIPPE), RAYMOND BREC et JEAN ROUXEL. — Le pentaamidogallate de sodium : $Na_2Ga(NH_2)_5$; préparation et caractérisation structurale ... 1388

MOLLE (GÉRARD) et JEAN-CLAUDE FENYO. — Détermination des constantes d'ionisation de la tétrahydroxyquinone par potentiométrie. 11

MOLLIER (YVES). — Voir *Le Coustumer* (*Gérard*) et *Yves Mollier* ... 1215

MOMOT (Mme ÉLIANE), née ÉLIANE LHÉRITIER et M. GUY BRONOËL. — Étude de l'influence des prétraitements électrochimiques sur les propriétés d'une électrode de platine en milieu H_2SO_4, N ... 1485

MONNIER (GILBERT). — Voir *Mazille* (*Henri*) et *Gilbert Monnier* ... 760

MONTARNAL (ROGER). — Voir *Samanos* (*Bernard*) et *divers* ... 575

MONTEL (GÉRARD). — Voir *Cantarel* (*Jean-Yves*) et *Gérard Montel* ... 164

— Voir *Lebugle* (*Albert*) et *Gérard Montel* ... 1512

— Voir *Trombe* (*Jean-Christian*) et *Gérard Montel* ... 1169

MONTERO (JEAN-LOUIS). — Voir *Combes* (*Georges*) et *divers* ... 1313

MONTI (HONORÉ), GILBERT LEANDRI et MARCEL BERTRAND. — L'hydrolyse en milieu tamponné des bromo-1 méthylène-2 cyclopropanes substitués, une nouvelle voie d'accès aux alcools α-alléniques ... 734

MONTUELLE (JEAN). — Voir *Colin* (Mme *Danièle*) et *divers* ... 477

— Voir *Rondot* (*Bernard*) et *divers* ... 1028

MONTURY (MICHEL). — Voir *Gore* (*Jacques*) et *Michel Montury* ... 2202

MORAUD (BERNARD). — Voir *Combret* (*Jean-Claude*) et *divers* ... 1404

MORÉ (CLAUDE). — Voir *Valot* (*Henri*) et *Claude Moré* ... 1152

MOREAU (JEAN-LOUIS) et MARCEL GAUDEMAR. — Stéréochimie de la réaction des bases de Schiff avec les organométalliques alléniques ... 2015

MOREAU (MICHEL). — Voir *Rigaudy* (*Jean*) et *divers* ... 1589

MOREAUX (FRANÇOIS) et GÉRARD BECK. — Mécanismes de la prise de contact avec l'eau pure d'une éprouvette de trempe portée à haute température ... 1788

MOREL (JEAN). — Voir *Chauvin* (*Philippe*) et *divers* ... 1347

— Voir *Millot* (*François*) et *divers* ... 23, 435

— Voir *Oulurquin* (*Francis*) et *divers* ... 1696

MORNON (JEAN-PAUL). — Voir *Bally* (Mlle *Renée*) et M. *Jean-Paul Mornon* ... 609

— Voir *Brassy* (*Claude*) et *Jean-Paul Mornon*. 1728

MOTTE (JEAN-PIERRE). — Voir *Brice* (*Jean-François*) et *divers* ... 2166

MOTTE (JEAN-PIERRE), JEAN-FRANÇOIS BRICE et JACQUES AUBRY. — Sur la nitruration du strontium ... 1814

MOUDACHIROU (MANSOUR). — Voir *Guisnet* (*Michel*) et *divers* ... 2137

MM. Pages

MOURA RAMOS (JOAQUIM JOSÉ). — Voir *Simalty* (*Michel*) et *Joaquim José Moura Ramos* 2105

MOURON (PATRICK). — Étude des espèces du Mo^{V} dans l'acide acétique en milieu basique. 601

MOURON (Mme PATRICK), née PAULE METIVIER, MM. CAMILLE REYNAUD et GUY VUILLARD. — Sur une nouvelle préparation de la zircone stabilisée sous forme cubique 1173

MOUSSET (GUY). — Voir *Chambenois* (*Daniel*) et *Guy Moussel* 715, 2088

— Voir *Michel* (Mlle *Marie-Andrée*) et *divers*... 470

MOUTIN (DOMINIQUE). — Voir *Cerciat* (*Bernard*) et *divers* 688

MULLER (JEAN), JEAN-CLAUDE ANDRÉ, FRANÇOIS BARONNET et MICHEL NICLAUSE. — Sur la formation de chlorure de tertiobutyle lors de l'étude de la pyrolyse du néopentane accélérée par HCl.. 566

MULLER (JEAN), FRANÇOIS BARONNET et MICHEL NICLAUSE. — Influence accélératrice de ClH sur la pyrolyse du néopentane à 480°C 1772

MUNIER (ROGER L.) et Mlle ANNE-MARIE DRAPIER. — Équilibres ioniques et amélioration du pouvoir séparateur en chromatographie de partage direct sur papier et sur couche mince de poudre de cellulose 1005

MUNOZ (AURELIO), MAX KOENIG, BERNARD GARRIGUES et ROBERT WOLF. — Sur la préparation de spirophosphoranes à liaison P—H à partir de quelques α-aminoacides.... 1413

MURARO (GEORGES), Mme DENISE CAGNIANT et M. PAUL CAGNIANT. — Recherche dans le domaine des thiéno-(*c*) cyclénones 201

MURAT (MICHEL) et Mme MARLÈNE CHARBONNIER. — Influence de l'état de cristallisation sur le comportement dilatométrique des boehmites 221

N

NABET (ROGER). — Voir *Guedj* (*Roger*) et *divers* 1317

NAMY (JEAN-LOUIS) et DAVID ABENHAÏM. — Réaction du triisobutylaluminium sur des époxydes 803

NARDIN (MARIO), GÉRARD LORTHIOIR, MICHEL BARBERON, ROLAND MADAR, Mme ÉLIANE FRUCHART et M. ROBERT FRUCHART. — Étude de cinq nouveaux nitrures MCr_3N de type perovskite 2168

NASLAIN (ROGER). — Voir *Étourneau* (*Jean*) et *divers* 1688

NAVARRO (ALAIN). — Voir *Claudel* (*Bernard*) et *divers* 1417

NAVECH (JACQUES). — Voir *Majoral* (*Jean-Pierre*) et *divers* 213

— Voir *Revel* (Mme *Monique*) et *divers* 430

NÉEL (JEAN). — Voir *Aubry* (*André*) et *divers*. 1378

— Voir *Dellacherie* (Mme *Édith*) et *divers* 556

NEIL (KENNETH STEPHEN). — Voir *Lapujoulade* (*Jean*) et *Kenneth Stephen Neil* 2125

NERISSON (PATRICK) et BRUNO WOJTKOWIAK. — Étude chimicophysique de l'acétylation de l'anisole catalysée par l'iode. 821

NEUMAN (ALAIN). — Voir *Brusset* (*Henry*) et *divers* 948

MM. Pages

NEVEU (Mme MARCEL), née CÉCILE BAUDARD. — Voir *Des Abbayes* (*Hervé*) et *divers* 1950

N'GANDO M'PONDO (THÉOPHILE), CHRISTIAN MALAVAUD et JEAN BARRANS. — Synthèse de nouveaux dérivés de l'H-4.5 oxadiazoline-1.2.4 2026

NGO VAN BAY, RENÉ BORRELLY et ÉMILE PERNOUX. — Sur l'étude, au microscope électronique, de la structure de fins précipités dans un acier austénitique au vanadium et à l'azote 1552

NGUYEN KIM CUONG. — Voir *Rigaudy* (*Jean*) et *divers* 541, 1589

NGUYEN MAN HOAT. — Voir *Cozic* (*Roger*) et *divers* 1423

NGUYEN QUY DAO. — Voir *Jouan* (*Michel*) et *Nguyen Quy Dao* 1987

NGUYEN THANH (THUONG). — Voir *Hoang-Phuong Nguyen* et *divers* 898

NGUYÊN TRONG ANH. — Voir *Eisenstein* (Mlle *Odile*) et *divers* 1310

NGUYEN TRUONG (Mme DUNG), née BERNADETTE COUTOUT. — Voir *Amosse* (*Jean*) et *divers* 1720

NGUYEN - VAN - THANH. — Voir *Cattani* (*Mauro*) et *divers* 1241

NIAZI (AHMED), JEAN-CLAUDE PIERI et ROGER JOUTY. — Détermination de l'énergie d'activation d'électrodiffusion de la sous-structure de polygonisation du ferrosilicium à 3,1 % de silicium par utilisation de la méthode de Berg-Barrett appliquée dans l'intervalle de température : 410-820°C 1983

NICLAUSE (MICHEL). — Voir *Large* (*Jean-François*) et *divers* 322

— Voir *Muller* (*Jean*) et *divers* 566, 1772

— Voir *Rondeau* (*Jacques-Antoine*) et *divers*. 668, 1717

NIEPCE (JEAN-CLAUDE), Mme GINETTE WATELLE-MARION et M. CHRISTIAN CLINARD. — Étude de l'arrêt cinétique observé avant la décomposition complète d'échantillons d'hydroxyde de cadmium 96

NORMANT (HENRI). — Voir *Cuvigny* (Mlle *Thérèse*) et *divers* 797

NORMANT (JEAN F.), OLIVIER REBOUL, RAYMOND SAUVETRE et JEAN VILLIERAS. — Transposition d'éthers d'allyle et de fluorovinyle à basse température. Synthèse d'acides, esters ou amides α-chloro α-fluoro γ-éthyléniques 1954

NOULHIANE (Mlle ANNICK). — Voir *Caillet* (*Marcel*) et *divers* 1824

NOWOGROCKI (GUY). — Voir *Tréhoux* (*Jacques*) et *divers* 1384

NUFFER (RICHARD). — Voir *Christmann-Lamandé* (Mme *Lydia*) et *divers* 1145

NUFFER (RICHARD), Mme LYDIA CHRISTMANN-LAMANDÉ et M. BERNARD FRANÇOIS. — Préparation et stabilité du carbanion polybutadiényle associé au cation baryum 1336

NUVOLONE (ROBERT) et CLAUDE BOIZIAU. — Influence de l'épaisseur d'un cristal de krypton solidifié, sur ses paramètres de sublimation 2029

O

OBERLIN (Mme MICHEL), née AGNÈS MATHIEU-SICAUD et Mme FRANÇOISE ROUS-

MM. Pages

SEAUX. — Effets des traitements mécaniques sur la graphitation de quelques carbones durs (étude en microscopie et microdiffraction électroniques)................. 108
ODDON (Yves), Mme Claude CARANONI et M. Aymond TRANQUARD. — Étude radiocristallographique du dihydrogénoorthophosphate de thallium 1................. 1671
ODIOT (Mme Jean), née Simone GUIRAND. — Voir *Dorie* (*Jean-Paul*) et *divers*......... 2022
OEHLIG (Jean-Jacques), Alain JAMET et Alain DUQUESNOY. — Sur une régulation à écart proportionnel de l'oxygénation ou de l'hydrogénation électrolytique d'un gaz.... 1021
OFFRET (Mlle Suzanne). — Voir *Cozic* (*Roger*) et *divers*................. 1423
— Voir *Pouliquen* (*Jean*) et *divers*....... 1653, 1760
OLIVIER (Alain), Emmanuel TRONEL-PEYROZ et Mme Denise LAFORGUE-KANTZER. — Étude magnéto-thermoélectrique des solutions aqueuses d'électrolytes. 1609
OLIVIER-FOURCADE (Mme Josette) [Mme Robert FOURCADE], MM. Étienne PHILIPPOT, Michel RIBES et Maurice MAURIN. — Structure cristalline du thiogermanate de sodium Na_2GeS_3................ 1185
OMALY (Jean). — Voir *Badaud* (*Jean-Paul*) et *Jean Omalg*........................ 178
OUDALOV (Youri). — Voir *Fava* (*Jean*) et *divers*................................ 1837
OUDOTTE (Mlle Michèle). — Voir *Elkik* (*Élias*) et Mlle *Michèle Oudotte*............ 1579
OURISSON (Guy). — Voir *Labriola* (*Rafaël*) et *Guy Ourisson*....................... 306
— Voir *Sieskind* (Mme *Odette*) et M. *Guy Ourisson*.................................. 2186
OUTURQUIN (Francis), Claude PAULMIER, Jean MOREL et Paul PASTOUR. — Sélénolo-[2,3-*c*] et sélénolo-[3,2-*c*] pyridines.. 1696
OUVRARD (Jacques). — Voir *Malaman* (*Bernard*) et *divers*..................... 1181
OZIL (Patrick), Jean-Louis GINOUX et Lucien BONNETAIN. — Influence de la dispersion axiale dans une colonne adsorbante................................ 752

P

PABIOT (Jean-Michel). — Voir *Pallaud* (*Jean-François*) et *divers*................. 300
PADIOU (Jean). — Voir *Brochu* (*Robert*) et *divers*................................ 959
PALAVIT (Gérard). — Voir *Fischer* (*Jean-Claude*) et *divers*........................ 867
PALLAUD (Jean-François), Jean-Michel PABIOT et Robert PALLAUD. — Sur l'addition radicalaire de l'hypobromite de ter-butyle sur quelques composés allyliques. 300
PALLAUD (Robert). — Voir *Pallaud* (*Jean-François*) et *divers*................... 300
PALVADEAU (Pierre). — Voir *Brec* (*Raymond*) et *divers*........................ 266
PANAH (Mohamad), Henry MELLOTTÉE et Ralph DELBOURGO. — Sur l'influence du chlorure d'hydrogène sur l'inflammabilité des hydrocarbures sous pression réduite.... 598
— Étude spectroscopique de l'inhibition des flammes d'acétylène-oxygène sous pression réduite par le chlorure d'hydrogène........ 1430

MM. Pages

— Id. d'éthylène-oxygène sous pression réduite par le chlorure d'hydrogène.............. 1564
PANNETIER (Guy). — Voir *Chatalic* (*André*) et *divers*.............................. 1784
— Voir *Iacocca* (*Diodoro*) et *divers*........... 1892
— Voir *Manoli* (*Jean-Marie*) et *Guy Panneller*. 792
PAPACOSTA (Mme Denise) [née Denise PARASCI]. — Voir *Thal* (*Claude*) et *divers*. 532
PAPADIMITRIOU (Mme Angélique D.). — Voir *Galinos* (*A. G.*) et *divers*........... 185
PAQUER (Daniel). — Voir *Dagonneau* (*Michel*) et *divers*........................... 77
PAQUER (Daniel) et Jean VIALLE. — Réaction de l'hydrogène sulfuré avec quelques cétones α-cyclaniques..................... 1846
PAQUES (Mme Yves), née Marie-Thérèse LEDENT. — Nouvelles données structurales sur des composés de type $ABXO_4$.......... 1998
PAQUOT (Charles). — Voir *Kallel* (*Habib*) et *Charles Paquot*....................... 1524
PÂRIS (Michel R.). — Voir *Antinelli* (*Jean-Pierre*) et *Michel R. Pâris*............... 51
PARISOT (André). — Voir *Le Gall* (*Michel*) et *divers*.......................... 1496, 1557
PARMENTIER (Michel), Charles GLEITZER et Jacques AUBRY. — Un tungstate basique de lithium $Li_6W_2O_9$.................... 1681
PASCARD (Mme Roger), née Claudine BILLY. — Voir *Riche* (*Claude*) et Mme *Claudine Pascard-Billy*.................................. 846
PASTOUR (Paul). — Voir *Chauvin* (*Philippe*) et *divers*.................................. 1347
— Voir *Mallet* (*Marc*) et *divers*................ 719
— Voir *Outurquin* (*Francis*) et *divers*........ 1696
PASUT (Guy). — Voir *Sotiropoulos* (*Jean*) et *Guy Pasut*............................. 1454
PATIN (Henri) et Jean-Yves LE BIHAN. — Stéréochimie de la réduction de quelques ferrocénylcyclohexénones par les hydrures organostanniques.......................... 1861
PAULMIER (Claude). — Voir *Chauvin* (*Philippe*) et *divers*.......................... 1347
— Voir *Outurquin* (*Francis*) et *divers*........ 1696
PAWLOWSKI (Guy), Jean-Claude COLSON et Pierre BARRET. — Étude cinétique et morphologique de la sulfuration de la chalcosine en covellite........................... 1768
PÉRARNAU (Germain). — Voir *Triché* (*Claude*) et *Germain Pérarnau*............. 1025
PERCHERON (Mme Serge), née Annick GUÉGAN. — Voir *Bacha* (*Abderrahman*) et *divers*.................................. 680
PERDEREAU (Marcel). — Distinction par spectroscopie Auger entre soufre adsorbé et sulfure à la surface de différents métaux... 448
PEREYRE (Michel). — Voir *Pijselman* (*Joël*) et *Michel Pereyre*........................... 1583
PEREZ Y JORBA (Mme Jean), née Monique MOSER. — Voir *Delamarre* (*Claude*) et Mme *Monique Perez y Jorba*............... 8
— Voir *Tilloca* (*Gilbert*) et Mme *Monique Perez y Jorba*............................ 93
PÉRIN (Mme François), née Odette ROUSSEL, MM. Pierre JACQUIGNON, Bernard SAPERAS et Pierre VIALLET. — Contribution à l'étude des spectres de vibrations et des spectres électroniques de trois dibenzanthracènes.............................. 1593

MM. Pages

PÉRINET (Guy) et Raymond LAFONT. — Sur la présence d'hématite alumineuse désordonnée dans des bauxites du Var.......... 272
PERNOUX (Émile). — Voir *Ngo Van Bay* et *divers*.................................. 1552
PEROT (Guy). — Voir *Guisnet* (*Michel*) et *divers*. 2137
PERRAUD (Jacques). — Voir *Freundlich* (*William*) et *divers*........................ 627
PERRAUD (Robert). — Voir *Pierre* (*Jean-Louis*) et *Robert Perraud*................. 205
PERRAULT (Georges Gabriel). — Complément au diagramme d'équilibre potentiel-pH du magnésium : équilibres faisant intervenir les ions hydrures H^-.................... 1142
PERRET (René) et Pierre COUCHOT. — Dimorphisme présenté par les sulfates doubles anhydres $TlM^{III}(SO_4)_2$ et $NH_4M^{III}(SO_4)_2$ (M^{III} = Ga, Cr, Fe, V, Se)............... 55
— Préparation et caractérisation de quelques « aluns anhydres » de sodium.............. 366
— Préparation et étude radiocristallographique de quelques sulfates doubles anhydres d'argent $AgM^{III}(SO_4)_2$ et $Ag_3M^{III}(SO_4)_3$......... 1735
PERRIN (Louis). — Voir *Cagnianl* (*Paul*) et *Louis Perrin*........................... 1196
PERRON (Mlle Annie). — Voir *Ravez* (*Jean*) et *divers*.................................. 1450
PERROT (Jean-Marie). — Voir *Baslick* (Mme *Marthe*) et *divers*........................ 248
PERROT (Michel), Paul-Bernard CALOINE et Jean LASCOMBE. — Influence de l'interaction vibration-rotation sur le profil des bandes d'absorption infrarouge des molécules diatomiques en solution.................. 104
PERROT (Pierre). — Voir *Codron* (*Bernard*) et *divers*.............................. 398, 789
PERROT (Roger). — Voir *Belot* (*Gérard*) et *Roger Perrot*............................ 2115
— Voir *Colette* (*Maurice*) et *Roger Perrot*..... 1827
— Voir *Mac Cordick* (*John*) et *divers*........ 278
PERTUISOT (Georges). — Voir *Cabaret* (*Daniel*) et *divers*........................ 972
PESSON (Marcel). — Voir *Téeher* (*Henri*) et *divers*.................................. 1081
PETIT (Philippe). — Voir *Dron* (*Roger*) et *Philippe Petit*.............................. 1275
PETITET (Jean-Pierre). — Voir *Denlelou* (*Lucien*) et *divers*........................ 1865
PEZAT (Michel). — Voir *Tanguy* (*Bernard*) et *divers*.................................. 1344
PFLIEGER (Georges) et Francis DURAND. — Étude micrographique de la taille des dendrites de Al et Al_2Cu à leur naissance dans un liquide de composition voisine de l'eutectique.. 839
PHILIPPOT (Étienne). — Voir *Cade* (*Alain*) et *divers*.................................. 1054
— Voir *Olivier-Fourcade* (Mme *Josette*) et *divers*. 1185
PHILIPPOT (Étienne) et Maurice MAURIN. — Affinement de la structure cristalline de $KH_5(PO_4)_2$ par diffraction neutronique.... 518
PICQ (Mme Georges), née Georgette MONMUSSON. — Voir *Bonnemag* (*Maurice*) et *divers*.. 233
PIEKARSKI (Salomon). — Voir *Vandensteendam* (Mlle *Colette*) et M. *Salomon Piekarski*.............................. 2032
PIERAGGI (Bernard) et Francis DABOSI. — Contribution à l'étude métallographique des premiers stades de l'oxydation du hafnium.................................. 1256
PIERI (Jean-Claude). — Voir *Lormand* (*Gérard*) et *Jean-Claude Pieri*................ 940
— Voir *Niazi* (*Ahmed*) et *divers*............. 1983
PIERRE (Jean-Louis) et Robert PERRAUD. — Étude en résonance magnétique nucléaire de l'environnement du groupement hydroxyle d'alcools α-cyclopropaniques. Méthode de la « pente à la limite »........................ 205
PIETRASANTA (Yves) et Gérard RIGAL. — Étude de la télomérisation du styrène et des halogénométhanes par catalyse Redox.. 2056
PIJSELMAN (Joël) et Michel PEREYRE. — Sur une nouvelle voie d'accès aux alcoxytriorganoétains................................ 1583
PILLION (Jean-Pierre). — Voir *Lalande* (*Robert*) et *divers*................. 2060, 2158
PINAZZI (Christian-Pierre). — Voir *Casais* (*Pierre François*) et *divers*.............. 591
PINAZZI (Christian-Pierre), Jean BROSSAS, Mme Françoise CLOUET et Mlle Danièle REYX. — Dimères anioniques de l'isoprène et du butadiène; intermédiaires dans la synthèse de molécules modèles...... 502
PINAZZI (Christian-P.), Jean-Claude BROSSE, Jean BROSSAS et Alain PLEURDEAU. — Polymérisation de méthyl-1 bicyclo-[n.1.0] alcanes à grand cycle.......... 140
PINAZZI (Christian-P.), Hermann HÄMMERER, Volker STEINER, Dominique DURAND et Henri GUENIFFEY. — Synthèse et polymérisation des diméthacrylates de dihydroxybiphényle................................ 44
PINAZZI (Christian-P.), Alain PLEURDEAU et Jean-Paul VILLETTE. — Synthèse et polymérisation de quelques structures macrocycliques.. 350
PINAZZI (Christian-P.) et Mlle Danièle REYX. — Synthèse récurrente de molécules modèles 1.4-polybutadiéniques............. 252
PING-WAH TANG. — Voir *Rivière* (Mme *Henriette*) et M. *Ping-Wah Tang*............... 1944
PINSON (Jean). — Voir *Bassinet* (*Philippe*) et *divers*.................................. 189
— Voir *Couvert* (Mlle *Odile*) et *divers*........ 296
PLUSQUELLEC (Jacques). — Voir *Conophagos* (*Élie*) et *divers*................ 35, 480
PLEURDEAU (Alain). — Voir *Pinazzi* (*Christian*) et *divers*...................... 140, 347
PLOUIN (Dominique) et René GLÉNAT. — Sur les heptadiynes-1.6 disubstitués en 4 par des groupements acétyles, éthoxy-carbonyles et nitriles.. 2084
PLOUZENNEC (Mme Jean-Claude), née Irène HOUÉ. — Voir *Guisnet* (*Michel*) et *divers*... 2102
PLURIEN (Pierre). — Voir *Maraval* (Mlle *Simone*) et *divers*........................ 955
POILBLANC (René). — Voir *Kalck* (*Philippe*) et *René Poilblanc*.......................... 66
— Voir *Queau* (*René*) et *René Poilblanc*....... 337
POIRIER (Jean-Marie). — Voir *Duhamel* (*Pierre*) et *divers*......................... 411
POISSON (Raymond). — Voir *Liard* (*Jean-Louis*) et *divers*.......................... 1791
POITE (Jean-Claude). — Voir *Julien* (*Jacques*) et *divers*.................................. 1871

MM. Pages

POIX (Paul). — Sur le sens physique du facteur de tolérance de Goldschmidt dans les oxydes mixtes à structure perovskite 620
— Sur une détermination du rayon du cation Pa^{+5} en coordination 6 1995
PORTIER (Josik). — Voir *Tanguy* (*Bernard*) et *divers* 1344
POTARD (Claude). — Voir *Kurlat* (*David*) et *divers* 1009
POTARD (Claude), André TEILLIER et Pierre DESRÉ. — Détermination des coefficients d'interdiffusion dans les alliages liquides SnAg et SnSb 1473
POUCHARD (Michel) et Jean-Pierre CHAMINADE. — Sur quelques tantalates et oxyfluorotantalates de lithium 1739
POULIQUEN (Jean), Mlle Suzanne OFFRET et M. Jacques de FOUQUET. — Mobilité atomique des atomes dans le plan de Kirkendall des couples de diffusion chimique Fe/Ti et Fe/Ni 1653
— La diffusion chimique dans le système titane-aluminium 1760
POUZARD (Guy). — Interactions intramoléculaires. Calcul des constantes de couplage RMN par les méthodes de Pople et Santry et des perturbations finies. Application au cyclohexène 1633
PRADAYROL (Marc), Jean-Pierre FAYET, Gérard JUGIE et Jean-Pierre LAUSSAC. — Étude dipolemétrique de quelques complexes à liaison de coordination $P \rightarrow B$ 260
PRADO (Gilles) et Jacques LAHAYE. — Mécanisme de formation de particules de noir de carbone par craquage thermique du benzène. Influence des paramètres de la réaction sur le nombre de particules formées 569
— Id. par décomposition thermique du benzène. Influence des paramètres de la réaction sur la taille des particules formées 1880
PRIGENT (Jacques). — Voir *Brocha* (*Robert*) et *divers* 959
— Voir *Gaérin* (*Roland*) et *divers* 1278
PRIVAT (Mlle Mireille). — Voir *Grand* (*René*) et Mlle *Mireille Privat* 756
PROST (Michel). — Voir *Auroux* (Mme *Aline*) et *divers* 1297
PROST (Michel) et Bernard MENTZEN. — Sur le dépouillement automatique des diagrammes de diffraction X obtenus par la méthode des poudres 1123
PROTAS (Jean). — Voir *Aubry* (*André*) et *divers* 1378
— Voir *Courtois* (*Alain*) et *divers* 2162
— Voir *Dusausoy* (*Yves*) et *divers* 774
PROUST (J. E.) et Mme Lisbeth TERMINASSIAN-SARAGA. — Étude de l'adsorption du bromure de hexadécyltriméthylammonium marqué au ^{14}C à la surface de ses solutions et à la surface de la silice démouillée par celles-ci 1105
PUAUX (Jean-Pierre). — Voir *Claudel* (*Bernard*) et *divers* 1417
PUJOL (Robert). — Voir *Majorai* (*Jean-Pierre*) et *divers* 213
PULLMAN (Mme Bernard), née Alberte BUCHER. — Voir *Mély* (*Bernard*) et Mme *Alberte Pullman* 1371

MM. Pages

Q

QUARTON (Michel). — Voir *Freundlich* (*William*) et *divers* 627
QUEAU (René) et René POILBLANC. — Étude par spectrographie infrarouge des interactions entre les bases de Lewis et l'oxyde de carbone chimisorbés sur le platine 337
QUEGUINER (Guy). — Voir *Mallet* (*Marc*) et *divers* 719
QUEMENEUR (Mme Marie-Thérèse), Mme Françoise MARSAULT et M. Gérard Jean MARTIN. — Étude de la deutérlation de l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT) par spectroscopie infrarouge 2194
QUINIOU (Hervé). — Voir *Bard* (*Maurice*) et *divers* 1641
— Voir *Biynebat* (Jean) et *Hervé Quiniou* 979
— Voir *Reliquet* (*Alain*) et *divers* 2198
QUIVORON (Claude). — Voir *Bruneau* (*Claude M.*) et *divers* 2152
— Voir *Chaufer* (*Bernard*) et *divers* 764
— Voir *Lety-Sislel* (Mme *Chantal*) et *divers* 256

R

RAFFELINI (Francis). — Voir *Carbonnel* (Mme *Luce*) et M. *Francis Raffelini* 282
RAGONNET (Bernard). — Voir *Dulcère* (*Jean-Pierre*) et *divers* 975
RAHOLISON (Mme Louis), née Claire RAZAIARISOA et Mme Marie-Thérèse AVERBUCH-POUCHOT. — Étude du diagramme d'équilibre entre le polyphosphate de lithium et le polyphosphate de mercure 1066
RAMBAUD (René). — Voir *Vernielie* (Mlle *Madeleine*) et *divers* 997
RANNOU (Jean-Pierre), Hervé L'HELGOUALCH et Jacques LUCAS. — Domaines cubiques homogènes MX_{3+x} dans les systèmes ZrF_4/MO_2 (M = Ti, Nb) et ZrF_4/M_2O_3 (M = Cr, Fe) 612
RAPOPORT (Eliezer). — Voir *Bastide* (*Jean-Pierre*) et *divers* 562
RASSAT (André). — Les règles de Woodward-Hoffmann et le principe d'exclusion de Pauli. 730
RATOVELOMANANA (Victorin). — Voir *Beugelmans* (*René*) et *divers* 882
RAUTUREAU (Michel), Cyril TCHOUBAR et Jacques MÉRING. — Analyse structurale de la sépiolite par microdiffraction électronique 269
RAVEAU (Bernard). — Voir *Allais* (*Gérard*) et *divers* 1625
— Voir *Groult* (*Daniel*) et *divers* 374
RAVEZ (Jean) et Jean-Pierre BUDIN. — Étude comparative d'une série de composés doubleurs de fréquence 635
RAVEZ (Jean), Mlle Annie PERRON et M. Jean-Pierre CHAMINADE. — Influence de la substitution tantale-niobium sur les propriétés cristallographiques et diélectriques des phases $Sr_2KNb_5O_{15}$ et $Ba_2KNb_5O_{15}$ de structure « bronzes oxygénés de tungstène quadratiques » 1450
RAYNAUD (Pierre). — Voir *Goursat* (*Gilbert*) et *divers* 2039
REAU (Jean-Maurice). — Voir *Fava* (*Jean*) et *divers* 1837

MM. Pages

REBOUL (Olivier). — Voir *Normant* (*Jean F.*) et *divers* ... 1954

REGNIER (Jean F.). — Voir *Sabench* (*Jean*) et *divers* ... 923

RELIQUET (Alain), Mlle Françoise CLESSE et M. Hervé QUINIOU. — Mécanisme de la réaction des alkylamines avec les sels de N-(aryl-3 méthylthio-3 allylidène) dialkylammonium. Transamination des sels de N-(dialkylamino-3 aryl allylidène) dialkylammonium ... 2198

RENAUD (Robert). — Voir *Zénaldi* (*Nézlh*) et *divers* ... 795

RENSON (Marcel). — Voir *Draguet* (*Claude*) et *Marcel Renson* ... 1637, 1700

RÉRAT (Claude). — Voir *Aubagnac* (*Jean-Louis*) et *divers* ... 1192

RÉRAT (Mme Claude), née Berthe GAUVRIT. — Voir *Aubagnac* (*Jean-Louis*) et *divers* ... 1192

REVEL (Mme Claude), née Monique GUILLE, Mme Maryse BON et M. Jacques NAVECH. — Étude par résonance magnétique nucléaire de quelques dioxaphospholanes-1.3.2 (III). 430

REVEL (Gilles). — Voir *Da Cunha Belo* (*Manuel*) et *divers* ... 1900

— Voir *Rouchaud* (*Jean-Claude*) et *Gilles Revel* ... 2063

REYNAUD (Camille). — Voir *Mouron* (*Mme Paule*) et *divers* ... 1173

REYX (Mlle Danièle). — Voir *Pinazzi* (*Christian-Pierre*) et *divers* ... 502

— Voir *Pinazzi* (*Christian*) et Mlle *Danièle Reyx*. 252

RIBES (Michel). — Voir *Cade* (*Alain*) et *divers*. 1054

— Voir *Olivier-Fourcade* (Mme *Josette*) et *divers*. 1185

RICHE (Claude). — Sur la détermination de la structure cristalline d'un diépoxy-cyclohexane ... 150

RICHE (Claude) et Mme Claudine PASCARD-BILLY. — Détermination par les rayons X de la structure cristalline du triphénylméthane ... 846

RIDEAU (Ernest). — Voir *Gaillard* (Mme *Françoise*) et M. *Ernest Rideau* ... 1420

RIESS (Gérard). — Voir *Cerciat* (*Bernard*) et *divers* ... 688

RIEU (Jean). — Voir *Lévy* (*Jacques*) et *Jean Rieu* ... 836

RIGAL (Gérard). — Voir *Pietrasanta* (*Yves*) et *Gérard Rigal* ... 2056

RIGAUDY (Jean), Francis GOBERT et NGUYEN KIM CUONG. — Effet des substituants sur la photooxygénation des dérivés aromatiques. Les photooxydes isomères en 1.4 et 9.10 dérivés du méthoxy-1 diphényl-9.10 anthracène ... 541

RIGAUDY (Jean), Michel MOREAU et NGUYEN KIM CUONG. — Sur la nature des isomères formés dans la décomposition thermique de certains photooxydes *méso* d'anthracènes disubstitués en *méso* ... 1589

RIMSKY (Alexandre). — Voir *Berthou* (*Jean*) et *divers* ... 157

RINALDI (Daniel) et Jean-Louis RIVAIL. — Recherche rapide de la géométrie d'une molécule à l'aide des méthodes LCAO semi-empiriques ne faisant intervenir que des intégrales mono et bicentriques ... 1664

RIOBÉ (Olivier). — Synthèse de tétrazines dihydropyranniques ... 1462

MM. Pages

RIOU (Amédée). — Structure cristalline de la variété β de l'hydroxy-chromate de cuivre $Cu_2(OH)_2CrO_4$ ... 1572

RIOUX (Mme Gérard), née Catherine LACOSTE, Mme Catherine IZARD-VERCHÈRE, MM. Paul RUMPF et Claude VIEL. — Sur une réaction colorée spécifique des aldéhydes α-cétoniques ... 1621

RIVAIL (Jean-Louis). — Voir *Rinaldi* (*Daniel*) et *Jean-Louis Rivail* ... 1664

RIVIÈRE (Mme Michel), née Henriette LARRAMONA et M. PING-WAH TANG. — Addition 1-4 des cuprates magnésiens et lithiques sur la mésityl-1 méthyl-3 butène-2 one. Mise en évidence des énolates cuivreux intermédiaires ... 1944

ROBBA (Max) et Michel CUGNON DE SÉVRICOURT. — Étude des conditions d'accès aux benzo (1) furo (2, 3-*d*) pyridazines. Dérivés benzofuranniques disubstitués ... 2081

ROBERT (Louis). — Adsorption en multicouche de mélanges liquides binaires sur un gel de silice ... 309

— Adsorption des paraffines normales liquides en multicouche quasi cristalline sur un carbone graphitisé ... 1477

ROHMER (Raymond). — Voir *Mac Cordick* (*John*) et *divers* ... 278

RONAYETTE (Jacques). — Voir *Arnaud* (*René*) et *divers* ... 2144

RONDEAU (Jacques-Antoine), François BARONNET et Michel NICLAUSE. — Influence du propène et de l'isobutène sur la décomposition thermique de l'isobutane vers 500°C ... 668

— Influence de l'éthylène sur la pyrolyse de l'isobutane vers 500°C ... 1717

RONDOT (Bernard), Manuel DA CUNHA BELO et Jean MONTUELLE. — Étude de l'action des sulfures sur la corrosion par piqûres des aciers inoxydables, à l'aide d'alliages de pureté élevée ... 1028

ROQUES (Bernard). — Voir *Courrier* (*Bernard*) et *divers* ... 370

— Voir *Jaureguiberrg* (Mlle *Christiane*) et M. *Bernard Roques* ... 1703

ROQUES (Michel). — Voir *Bastick* (Mme *Marthe*) et *divers* ... 248

ROSSET (Robert). — Voir *Brun* (*André*) et *Robert Rosset* ... 1810

— Voir *Lore* (*Joël*) et *divers* ... 1979

ROSSI (Mme André), née Inga SONNICHSEN. — Voir *Cattani* (*Mauro*) et *divers* ... 1241

ROSSI (Claude) et Serge COMBET. — Méthode d'étalonnage d'une pile à électrode en verre pour l'exploitation statistique des titrages ... 120

ROSSI (Jean-Claude). — Voir *Granger* (*Robert*) et *divers* ... 1799

— Voir *Vidal* (*Jean-Pierre*) et *divers* ... 905

ROSSO (Jean-Claude) et Mme Luce CARBONNEL. — Le système binaire eau-dihydrofuranne-2.5 ... 553

— Id. eau-oxyde de triméthylène ... 1108

— Id. eau-oxyde de propylène ... 1868

ROUCHAUD (Jean-Claude) et Gilles REVEL. — Dosage par activation de faibles teneurs en tantale dans le cérium ... 2063

MM. Pages

ROUESSAC (FRANCIS). — Voir *Alexandre* (*Christian*) et *Francis Rouessac*.......... 1585
ROUILLON (JEAN - CLAUDE) et ANDRÉ MARCHAND. — Composés résiduels de pyrocarbone et de brome : « hystérèse » du diamagnétisme et de la résistivité par rapport à la température...................... 112
— Migrations et changements de phase du brome dans ses composés résiduels avec le carbone............................ 225
ROULET (CLAUDE A.) et JEAN-PIERRE BOREL. — Diffusion en surface de l'argent sur des plans singuliers et secondaires du cuivre......... 2133
ROULLIER (LOÏC). — Voir *Laviron* (*Étienne*) et *Loïc Roullier*........................ 1489
ROUSSEAU (ALAIN). — Voir *Chevillot* (*Jean-Pierre*) et *divers*........................ 116
ROUSSEAUX (Mme ALAIN), née FRANÇOISE BERGE. — Voir *Oberlin* (Mme *Agnès*) et Mme *Françoise Rousseaux*................ 108
ROUSTAN (JEAN - LOUIS), JEAN - YVES MÉROUR, JEAN BENAÏM et CLAUDE CHARRIER. — Réactions d'agents électrophiles sur des complexes σ-propargyliques : Formation de γ-sultones du fer et du molybdène aumoyen de l'anhydride sulfurique..... 537
ROUVIÈRE (JACQUES), BERNARD DIMON, BERNARD BRUN et JEAN SALVINIEN. — Application des spectrométries infrarouge et Raman à l'étude de la solvatation des sels des métaux alcalins par la pyridine : détermination du nombre de solvatation de l'ion Li^+ par la pyridine.................................. 458
ROUVRAY (DENNIS H.). — Les valeurs propres des molécules qui possèdent un graphe bipartit. 1561
ROUX (Mme GILLES), née JEANINE FEUGAS. — Voir *Lalande* (*Robert*) et *divers*...... 2060, 2158
ROUXEL (JEAN). — Voir *Le Blanc* (Mme *Annie*) et *Jean Rouxel*........................ 786
— Voir *Molinié* (*Philippe*) et *divers*.......... 1388
— Voir *Trichet* (*Luc*) et *divers*.............. 394
ROYER (JEAN), ABBAS SAFIEDDINE et JACQUES DREUX. — Action des organométalliques sur le perchlorate de triméthyl-2.4.6 pyrylium.............................. 1849
RUDELLE (RENÉ). — Voir *Baticle* (Mme *Anne-Marie*) et *divers*.................... 27, 579
RUMPF (PAUL). — Voir *Rioux-Lacoste* (Mme *Catherine*) et *divers*...... 1621
RYAN (RICHARD J.). — Voir *Julia* (*Sylvestre*) et *Richard J. Ryan*..................... 1207

S

SABATIER (RENÉ). — Voir *Feneyrol* (*Jean-Yves*) et *divers*.......................... 1059
SABENCH (JEAN), GEORGES LOYER et JEAN F. REGNIER. — Relaxation diélectrique de quelques alcools normaux en solution, à la fréquence de 35 GHz.................... 923
SABLAYROLLES (Mlle CLAIRE). — Voir *Vidal* (*Jean-Pierre*) et *divers*.................. 905
SABOUNGI (Mlle MARIE-LOUISE). — Voir *Vallet* (Mlle *Catherine*) et Mlle *Marie-Louise Saboungi*.............................. 19
SABOURAULT (BERNARD) et JACQUES BOURDAIS. — Complexes de transfert de charge des dérivés de l'indole substitués en -2 ou -3 avec les accepteurs nitroaromatiques : étude en RMN.................................. 813
SAFIEDDINE (ABBAS). — Voir *Roger* (*Jean*) et *divers*................................ 1849
SALAMON (Mme FRANÇOIS) née GENEVIÈVE BERTHO. — Voir *Souchay* (*Pierre*) et Mme *Geneviève Salamon-Bertho*................ 1677
SALA-PALA (JEAN), RENÉ KERGOAT et JACQUES-E. GUERCHAIS. — Quelques données sur des complexes moléculaires du vanadium (IV) et du manganèse (II) avec le groupement PH_2O_2...................... 595
SALLÉ (PAUL). — Voir *Maraval* (Mlle *Simone*) et *divers*................................ 955
SALLE (ROBERT) et BERNARD SILLION. — Polyhydantoïne-amides et polyhydantoïne-esters.................................. 1795
SALMON (ROGER) et GILLES LE FLEM. — Distribution cationique dans quelques nouvelles phases oxygénées de type wolframite et aeschynite.......................... 292
SALMONA (GÉRARD). — Voir *Julien* (*Jacques*) et *divers*................................ 1871
SALMON-LEGAGNEUR (FRANÇOIS). — Voir *Des Abbayes* (*Hervé*) et *divers*.............. 1950
SALVINIEN (JEAN). — Voir *Rouvière* (*Jacques*) et *divers*................................ 458
SAMANOS (BERNARD), PIERRE BOUTRY et ROGER MONTARNAL. — Étude du dépôt de palladium sur silice et caractérisation de la dispersion............................ 575
SAMAT (ANDRÉ). — Voir *Carrière* (*Jean*) et *divers*.................................. 2004
SANTARROMANA (Mme JOSÉ) née MONIQUE DELAUX. — Voir *Chaigneau* (*Marcel*) et Mme *Monique Santarromana*.............. 1830
SANTELLI (*Maurice*). — Voir *Dulcère* (*Jean-Pierre*) et *divers*.............. 975, 1087, 1304
SAPERAS (BERNARD). — Voir *Périn-Roussel* (Mme *Odette*) et *divers*.................. 1593
SAUVETRE (RAYMOND). — Voir *Normant* (*Jean F.*) et *divers*.......................... 1954
SAVELIEFF (MARC). — Voir *Lambla* (*Morand*) et *divers*................................ 1555
SAVIGNAC (PHILIPPE). — Voir *Dreux* (*Michel*) et *divers*................................ 1401
SAVIGNAC (PHILIPPE), MICHEL DREUX et JACQUES CHENAULT. — Préparation des diamino-1.2 alcanes à partir des phosphoramides correspondants.................. 1099
SCHELL (FRED M.). — Voir *Lukacs* (*Gabor*) et *divers*................................ 1458
SCHMITT (BERNARD) et MICHEL GANTOIS. — Étude au microscope électronique des domaines magnétiques dans le cobalt et la cémentite. Influence de l'épaisseur de la lame mince et de la température.......... 347
SCHOOFS (ALAIN), JEAN-PAUL GUETTÉ et ALAIN HOREAU. — Configurations absolues des méthyl-2 tétralol-1 *cis* et *trans*, et de la méthyl-2 tétralone-1.................... 1527
SCHRIVER (Mme ANDRÉ) née LOUISE MAZZUOLI. — Voir *Tribalat* (Mlle *Suzanne*) et Mme *Louise Schriver*........................ 849
SCHUHMANN (DANIEL). — Voir *Baticle* (Mme *Anne-Marie*) et *divers*................ 27
SÉBILLE (BERNARD). — Voir *Chaufer* (*Bernard*) et *divers*................................ 764
— Voir *Letg-Sistel* (Mme *Chantal*) et *divers*... 256

MM. Pages

SÉNATEUR (JEAN-PIERRE). — Voir *Spinat* (*Pierre*) et *divers* 1159

SEPULCHRE (Mlle ANNE-MARIE), MM. GEORGES VASS et STEPHAN DOV GERO. — Méthode générale d'introduction d'une unité carbonée sur les hydrates de carbone par action du carbanion dithiane-1.3-yl-2 1077

SERGENT (MARCEL). — Voir *Guérin* (*Roland*) et *divers* 1278

SERGENT (MARCEL) et ROGER CHEVREL. — Sur des phases $M_xMo_3Se_4$ (M = élément métallique) admettant Mo_3Se_4 comme structure d'accueil 1965

SFEZ (GÉRARD). — Voir *Céolin* (*René*) et *divers* 1731

SICLET (GÉRARD). — Voir *Jenin* (*Pierre*) et *divers* 672

SIESKIND (Mme MANUEL) née ODETTE LAUER et M. GUY OURISSON. — Hydrocarbures formés par le craquage thermocatalytique de l'acide stéarique en présence de montmorillonite 2186

SILLION (BERNARD). — Voir *Salle* (*Robert*) et *Bernard Sillion* 1795

SIMALTY (MICHEL). — Voir *Fugnitto* (Mme *Rose*) et *divers* 2206

SIMALTY (MICHEL) et JOAQUIM JOSÉ MOURA RAMOS. — Réactivité des ylures-carbanions issus de l'addition 1-4 des cuprates organiques sur les oxydes et sulfures de phosphines acétyléniques. Formation des alcools allyliques par addition de l'aldéhyde benzoïque sur ces intermédiaires 2105

SIMON (BLAISE). — Voir *Boisielle* (*Roland*) et *divers* 473

SIMON (Mlle ELSA). — Voir *Thomas* (*René*) et Mlle *Elsa Simon* 741

SIMON (Mlle FRANÇOISE). — Voir *Granger* (*Robert*) et *divers* 1799

SIMONET (JACQUES). — Voir *Michel* (Mlle *Marie-Andrée*) et *divers* 470

SIMONOT (Mme ALAIN) née MARIE-HÉLÈNE GRANGE et M. DANIEL GOBLED. — Sur l'instabilité, en présence de vapeur d'eau, du trimétaphosphate de lanthane trihydraté, LaP_3O_9, 3 H_2O 874

SKOULIOS (ANTOINE). — Voir *Thierry* (Mme *Annette*) et M. *Antoine Skoulios* 1426

SOHM (JEAN-CLAUDE). — Voir *Barral* (*Gérard*) et *Jean-Claude Sohm* 745, 909

SOTIROPOULOS (JEAN). — Action du pentachlorure de phosphore sur la (+)-benzoyl-3 bornanone-2. Conformation du benzoyl-3 chloro-2 bornène-2 197

SOTIROPOULOS (JEAN) et GUY PASUT. — Synthèse et étude de quelques spiro[camphre : indanones] et spiro[camphre : indanes] 1454

SOTTO (Mlle MICHELINE). — Réduction électrochimique des composés oxygénés superficiels d'une électrode d'or monocristalline d'orientation (111) au contact de solutions de sulfate de potassium ou d'acide sulfurique 1776

SOTTO (Mlle MICHELINE), Mlle ANTOINETTE HAMELIN et M. GEORGES VALETTE. — Modifications microgéométriques de surfaces monocristallines d'or et d'argent au contact de solutions aqueuses 1138

SOUCHAY (PIERRE). — Voir *Chauveau* (Mlle *Françoise*) et M. *Pierre Souchay* 168

SOUCHAY (PIERRE) et Mme GENEVIÈVE SALAMON-BERTHO. — Réactivité des hétéropolyanions 12-tungstiques vis-à-vis de l'ion $[V^{IV}O]^{++}$ 1677

SOULEAU (CHARLES). — Voir *Ghémard* (Mlle *Geneviève*) et *divers* 1817

SOUSSAN (GEORGES). — Voir *Eisenstein* (Mlle *Odile*) et *divers* 1310

SOUSTELLE (MICHEL), JEAN-JACQUES GARDET et BERNARD GUILHOT. — Équilibres divariants entre les hydrates et la vapeur d'eau; Formulation par les éléments de structure 2066

— Étude par spectrographie infrarouge de l'eau dans les formes hydratées du sulfate de calcium 853

SOUSTELLE (MICHEL) et RENÉ LALAUZE. — Processus d'annihilation des lacunes dans les réactions d'oxydation des métaux par les gaz 1972

SPEGT (PIERRE) et GILBERT WEILL. — Utilisation d'ions paramagnétiques pour l'étude de la fixation des ions aux polyélectrolytes de synthèse 587

SPINAT (PIERRE), JEAN-PIERRE SÉNATEUR, ROBERT FRUCHART et Mme PAULETTE HERPIN. — Caractérisation des deux phases isotypes « Mn_8Si_2C » et « Fe_5Si_2C » 1159

STEINER (VOLKER). — Voir *Pinazzi* (*Christian*) et *divers* 44

STRZELECKA (Mme LESZEK) née HÉLÉNA LIFSZYC. — Voir *Dupré* (*Michel*) et Mme *Hélène Strzelecka* 1091

SVORONOS (DÉMOSTHÈNE-RENOS) et CLAUDE MAGNIER. — Étude par diffusion de la lumière, des phénomènes précristallins de solutions salines sursaturées 1833

T

TADJEDDINE (ABDERRAHMANE). — Voir *Chao* (Mme *Félisa*) et *divers* 1613

TAKENOUTI (HISASI). — Voir *Gabrielli* (*Claude*) et *divers* 123

TALBOT (Mme PIERRE) née SIMONE BESNARD. — Voir *Dillard* (*Jean-Louis*) et Mme *Simone Talbot-Besnard* 132

TAM HUYNH DINH. — Voir *Barnathan* (*Gilles*) et *divers* 2192

TANGUY (BERNARD), MICHEL PEZAT, JOSIK PORTIER et PAUL HAGENMULLER. — Le fluoronitrure de gadolinium Gd_3NF_6 1344

TANNIÈRES (Mlle NICOLE). — Voir *Demoisson* (*Gilbert*) et *divers* 1629

TARAN (Mlle MARTINE). — Voir *Le Borgne* (*Jean-Yves*) et Mlle *Martine Taran* 415, 1084

TARDIEU DE MALEISSYE (JEAN). — Voir *Legrand* (*Jean-Claude*) et M. *Jean Tardieu de Maleissye* 2042

TCHISSAMBOU (LAURENT). — Voir *Jaouen* (*Gérard*) et *divers* 654

TCHISSAMBOU (LAURENT), GÉRARD JAOUEN et RENÉ DABARD. — Étude cinétique de substitutions nucléophiles et racémisation en série du benchrotrène 806

TCHOUBAR (CYRIL). — Voir *Rautureau* (*Michel*) et *divers* 269

MM. Pages

TÉCHER (Henri), Michel KRYVENKO et Marcel PESSON. — Tétrahydro-1.2.3.3 *a* 4 H-pyrrolo-[2.1-*c*] benzoxazine-1.4 et dérivés. 1081

TEDENAC (Jean-Claude), Maurice MAURIN et Jacques GUERCHAIS. — Spectres des transitions électroniques de quelques sulfates et fluorobéryllates du cuivre II 962

TEILLIER (André). — Voir *Potard* (*Claude*) et *divers* 1473

TEQUI (Christophe). — Voir *Denielou* (*Lucien*) et *divers* 1865

TER-MINASSIAN (Mme Waïk), née Lisbeth SARAGA. — Voir *Proust* (*J. E.*) et Mme *Lisbeth Ter-Minassian-Saraga* 1105

TERRIER (François). — Voir *Millot* (*François*) et *divers* 23, 435

TEXIER (Claude), Georges CIZERON et Paul LACOMBE. — Influence d'une déformation plastique sur l'évolution structurale de l'alliage TiNi à 54 % en poids de nickel... 1332

TEXIER (Hervé). — Voir *Grammaticakis* (*Panos*) et *Hervé Texier* 878

THAL (Claude), Mme Denise PAPACOSTA et M. René BEUGELMANS. — Réaction photochimique de Fries en série indolique... 532

THÉRY (Mlle Jeanine). — Voir *Le Cars* (*Yves*) et *divers* 4

THIERRY (Mme Jean-Claude), née Annette CYPRIEN et M. Antoine SKOULIOS. — Synthèse et caractérisation d'un copolymère greffé cristallisable polyméthacrylate de propyle/polyoxyéthylène 1426

THOMALLA (Marc). — Voir *Laurent* (*André*) et *divers* 1537

THOMAS (Daniel). — Voir *Tréhoux* (*Jacques*) et *divers* 1384

THOMAS (René). — Transformations de solutions aqueuses d'iodure de zinc soumises à l'action des ultrasons 703

THOMAS (René) et Mlle Elsa SIMON. — Action des ultrasons sur les solutions aqueuses de rouge d'alizarine S 741

THOMY (André). — Voir *Matecki* (*Marc*) et *divers* 15

THUILLIER (André). — Voir *Beiner* (*Jean-Marc*) et *André Thuillier* 642

— Voir *Masson* (*Serge*) et *divers* 2092

TILLOCA (Gilbert) et Mme Monique PEREZ Y JORBA. — Polymorphisme des composés Ln_3NbO_7. Étude d'un second type structural observé pour Ln = Sm, Eu Gd 93

TIROUFLET (Jean). — Voir *Besançon* (*Jack*) et *divers* 545

— Voir *Dormond* (*Alain*) et *divers* 1707

TISNÈS (Pierre). — Voir *Maroni* (*Pierre*) et *divers* 528, 646

TORRI (Gilbert). — Voir *Geribaldi* (*Serge*) et *divers* 2121

TORRI (Mme Gilbert), née Juliette GALISE et M. Hubert BODOT. — Interactions intramoléculaires. Étude RMN et conformationnelle d'une série de chloro-2 et de dichloro-2.2 alcools acycliques 89

TOUBOUL (Marcel). — Sur les équilibres du système métavanadate de thallium I-anhydride vanadique 861

TOUET (Joël). — Voir *Brown* (*Éric*) et *divers.* 987

TOUMI (Alain). — Voir *Guenzet* (*Jacques*) et *divers* 1211

TOURNOUX (Michel). — Voir *Bouchama* (*Mahmoud*) et *Michel Tournoux* 1576

TOUSSET (Jean). — Voir *Boissier* (Mlle *Michèle*) et *divers* 1876

TOUZAIN (Philippe) et Férid AYEDI. — Le diagramme de poudre du dithionite de sodium anhydre 1911

TOUZAIN (Philippe), Férid AYEDI et Jean BESSON. — Cinétique de l'oxydation liquide par le dioxyde de soufre anhydre 699

TRAMBOUZE (Yves). — Voir *Freig* (*Roger*) et *divers* 571

— Voir *Ha* (*Baik-Hgon*) et *divers* 1017

TRANQUARD (Aymond). — Voir *Oddon* (*Yves*) et *divers* 1671

TRAORE (Kalesory). — Voir *Laragne* (Mme *Christiane*) et *divers* 437

TREHEUX (Daniel), Daniel MARCHIVE, Jacques DELAGRANGE et Pierre GUIRALDENQ. — Détermination des coefficients d'hétérodiffusion à dilution infinie de l'étain dans le fer α 1260

TRÉHOUX (Jacques), Guy NOWOGROCKI, Daniel THOMAS et Gabriel TRIDOT. — Détermination de la structure du chlorure de ruthénium (II) hexammine. Longueur de la liaison ruthénium (II)-azote 1384

TRIBALAT (Mlle Suzanne) et M. Marcel GRALL. — Sur l'iodonitrométhane, sa réduction et celle du nitrométhane à l'électrode à gouttes de mercure 1888

TRIBALAT (Mlle Suzanne) et Mme Louise SCHRIVER. — Le complexe thiocyanate de zirconium (IV), son utilisation comme indicateur de thiocyanate ou de zirconium (IV) libre 849

TRICHÉ (Claude) et Germain PÉRARNAU. — Étude spectrographique de l'émission de fils explosés sous différentes pression 1025

TRICHET (Luc), Joseph COUSSEAU et Jean ROUXEL. — Les systèmes Fe-ZrS_2 et Co-ZrS_2. Structure M_xZrS_2 394

TRIDOT (Gabriel). — Voir *Codron* (*Bernard*) et *divers* 398

— Voir *Tréhoux* (*Jacques*) et *divers* 1384

TRINEL (Mme Pierre André), née Marie-Chantal DUFOUR. — Voir *Codron* (*Bernard*) et *divers* 789

TROBRIAND (Mlle Anne de). — Voir *Lucas* (*Michel*) et Mlle *Anne de Trobriand*... 1361, 1757

TROBRIAND (Mlle Anne de), M. Maurice CECCALDI, Mlle Monique HENRY, Mme Marie-Madeleine MARCIACQ-ROUSSELOT et M. Michel LUCAS. — Étude par spectroscopie infrarouge de l'influence de l'addition de sels d'ammonium quaternaires à l'eau à différentes températures. 919

TROMBE (Félix). — Voir *Armas* (*Benigno*) et *Félix Trombe* 1134

TROMBE (Jean-Christian) et Gérard MONTEL. — Sur l'oxyapatite phosphocalcique 1169

TRONEL-PEYROZ (Emmanuel). — Voir *Olivier* (*Alain*) et *divers* 1609

TRUSZKOWSKI (Wojciech) et Jan JAROMINEK. — Sur le sens physique de la méthode d'appréciation quantitative de l'anisotropie plastique 2053

MM. Pages

TRUSZKOWSKI (WOJCIECH) et JANUSZ KRÔL. — Recherches sur le mécanisme de formation de la texture de laminage dans l'argent polycristallin.................... 2148
TSAPLINE (BERNARD). — Sur une propriété des orbitales de Slater.................... 944
TUDO (JOSEPH) et GÉRARD LAPLACE. — Préparation et étude des hydrates du sulfate de vanadium II.................... 1382
TUDO (JOSEPH), Mme MICHÈLE TUDO et M. BERNARD JOLIBOIS. — Contribution à l'étude des sels de thallium III : l'hydroxysulfate $Tl^{III}OHSO_4$, 2 H_2O.................... 1821
— Id. : le sulfate acide $HTl^{III}(SO_4)_2$, 4 H_2O... 2070
TUDO (Mme JOSEPH), née MICHÈLE PEYRON. — Voir *Tudo* (*Joseph*) et *divers*...... 1821, 2070
TUETA (ROGER), Mlle ANNE-MARIE LEJUS, MM. JEAN-CLAUDE BERNIER et ROBERT COLLONGUES. — Élaboration au four à plasma et propriétés magnétiques de monocristaux d'oxyde de néodyme Nd_2O_3...... 1925
TURLIER (PIERRE). — Voir *Frety* (*Roger*) et *divers*.................... 571

U

UESU (YOSHIAKI). — Voir *Aubagnac* (*Jean-Louis*) et *divers*.................... 1192

V

VALADE (JACQUES). — Synthèse et étude de la structure des sels de phénylbutazone et de différentes amines.................... 1504
VALDENEGRO (ARIEL). — Voir *Guizonnier* (*Robert*) et *Ariel Valdenegro*.............. 126
VALETTE (GEORGES). — Étude de la couche double électrochimique à l'interphase argent polycristallin-solutions aqueuses de fluorures de sodium. Examen des courbes capacité différentielle-potentiel.................... 2046
— Voir *Sotto* (Mlle *Micheline*) et *divers* 1138
VALLET (Mlle CATHERINE). — Voir *Lesourd* (*Jean-Baptiste*) et Mlle *Catherine Vallet*..... 1364
VALLET (Mlle CATHERINE) et Mlle MARIE-LOUISE SABOUNGI. — Étude thermodynamique du système fondu nitrate d'argent-sulfate de potassium.................... 19
VALOGNES (JEAN-CLAUDE). — Voir *Mergault* (*Pierre*) et *divers*.................... 241
VALOT (HENRI) et CLAUDE MORÉ. — Aspect de la dégradation de films de caoutchouc chloré par la lumière ultraviolette solaire, en présence d'oxygène atmosphérique......... 1152
VANDENSTEENDAM (Mlle COLETTE) et M. SALOMON PIEKARSKI. — Mesure de coefficients de diffusion gazeuse dans l'hélium de composés en séries homologues. Étude de la fonction de température de *n* alcanes et de n alcanoates de méthyle.................... 2032
VANEL (PIERRE). — Étude de la variation de la tension interfaciale mercure-solution avec la température.................... 237
VASS (GEORGES). — Voir *Sepulchre* (Mlle *Anne-Marie*) et *divers*.................... 1077
VASSEL (ALAIN), GILLES LAPASSET et MARC AUCOUTURIER. — Étude par autoradiographie à haut pouvoir de résolution du rôle de l'hydrogène dans le mécanisme de fissuration en eau salée d'un alliage de titane (TA 6 V).................... 494
VAST (PIERRE). — Réaction entre l'ammoniac et l'anhydride perchlorique. Application à une nouvelle préparation de l'amidure de perchloryle.................... 2172
VÉDRINE (ALAIN). — Voir *Begs* (*Jean-Claude*) et *divers*.................... 857
— Voir *Cousson* (*Alain*) et *divers*............ 864
VENNEREAU (PIERRE). — Voir *Balicle* (Mme *Anne-Marie*) et *divers*............... 27, 579
VERGNAUD (JEAN-MAURICE). — Voir *Abdeddalm* (*Khelifa*) et *Jean-Maurice Vergnaud*... 1896
— Voir *Guermouche* (*Moulay-Hassane*) et *Jean-Maurice Vergnaud*.................... 1724
VÉRINE (ALAIN). — Voir *Lepage* (*Yves*) et *Alain Vérine*.................... 1534
VERNIÈRES (JACQUES). — Voir *Baticle* (Mme *Anne-Marie*) et *divers*............... 27, 579
VERNIETTE (Mlle MADELEINE), MM. CHRISTIAN DAREMON et RENÉ RAMBAUD. — γ-Olides α, γ-disubstitués : Stéréoisomères de quelques alcoxy-2 méthyl-4 γ-butanolides et dérivés de ces produits.................... 997
VIALA (Mlle JACQUELINE). — Voir *Métayer* (*Alain*) et *divers*.................... 662
VIALARET (PIERRE) et Mme COLETTE DIMITROV. — Sur l'élimination des défauts créés dans un zirconium de type Van Arkel, par écrouissage à 78 K.................... 136
VIALLE (JEAN). — Voir *Dagonneau* (*Michel*) et *divers*.................... 77
— Voir *Paquer* (*Daniel*) et *Jean Vialle*....... 1846
VIALLET (PIERRE). — Voir *Périn-Roussel* (Mme *Odette*) et *divers*.................... 1593
VIARD (BERNARD) et JACQUES AMAUDRUT. — Étude comparative de l'action de l'oxytrichlorure de phosphore sur l'oxychlorure de titane et sur quelques trichlorures monoalcanoates de titane.................... 2175
VIDAL (BERNARD), Mlle ODILE DESSAUX et M. PIERRE GOUDMAND. — Étude cinétique d'une chimiluminescence de la réaction de H (^2S) sur BCl_3.................... 1975
VIDAL (CHRISTIAN). — Sur une structure d'états stationnaires multiples.................... 1713
VIDAL (JEAN-PIERRE), ROBERT GRANGER, JEAN-PIERRE GIRARD, JEAN-CLAUDE ROSSI et Mlle CLAIRE SABLAYROLLES. — Analyse conformationnelle des bicyclo-(3.3.0) octanediols-2.3 *cis*.................... 905
VIEL (CLAUDE). — Voir *Rioux-Lacoste* (Mme *Catherine*) et *divers*.................... 1621
VIELES (PIERRE). — Voir *Carillo* (Mlle *Anna*) et *divers*.................... 912
— Voir *Galsomias* (Mlle *Jacqueline*) et *divers*... 1392
VIGNAL (JACQUES). — Voir *Cadoret* (Mme *Michelle*) et *divers*.................... 1013
VILLEMIN (DIDIER). — Voir *Masson* (*Serge*) et *divers*.................... 2092
VILLESSOT (DANIEL) et YVES LEPAGE. — Ouverture, sous l'action des acides, des diols naphto-(2.3 *c*) furanniques en o-dibenzoylnaphtalènes. Application à la synthèse d'une diaza-6.7 anthraquinone-1.4.................... 85
— Déshydratation de diols naphto-(2.3 c) furanniques bisecondaires.................... 1410
— La diphényl-1.3 naphto-(2.3 *c*) furanne quinone-5.8.................... 1466

MM. Pages

VILLETTE (Jean-Paul). — Voir *Pinazzi (Christian)* et *divers* ... 350
VILLIERAS (Jean). — Voir *Coulrot (Philippe)* et *divers* ... 1531
— Voir *Normant (Jean F.)* et *divers* ... 1954
VINCENT (Émile-Jean). — Voir *Ferré (Yves)* et *divers* ... 2035
— Voir *Garnier (Roger)* et *divers* ... 318
— Voir *Julien (Jacques)* et *divers* ... 1871
VIOUT (Mme André), née Paule LESFAURIES. — Voir *Gani* (Mlle *Viviane*) et Mme *Paule Viout* ... 1746
VOLFOVSKY (Claude) et Mme Michelle CADIOT. — Existence et comportement des tungstosélénites ... 62
VOLIOTIS (Stavros), Jacques FAUCHERRE et Mme Jacqueline DERVIN. — Étude aux rayons X de certains carbonatozirconates (IV), carbonatothorates (IV) et carbonatocérates (IV) complexes ... 1163
VUILLARD (Guy). — Voir *Mouron* (Mme *Paule*) et *divers* ... 1173
VU QUANG KINH. — Voir *Lorang (Gérard)* et *divers* ... 160, 616

W

WADE (Tamsir). — Voir *Guedj (Roger)* et *divers* ... 1317
WAEGELL (Bernard). — Voir *Zahra (Jean-Pierre)* et *Bernard Waegell* ... 2010
WALTER-LÉVY (Mme Léone), née Léone DINGUIRARD et M. Michel GOREAUD. — Contribution à l'étude du système $CuCl_2$-CuO-H_2O à — 20 et — 30°C ... 386
WALTERSSON (Kjell). — Voir *Carpg (Alain)* et *Kjell Waltersson* ... 405
WANDJI (Roland). — Voir *Malaman (Bernard)* et *divers* ... 1181
WARTEL (Michel). — Voir *Fischer (Jean-Claude)* et *divers* ... 867, 1446
WATELLE (Mme Jean-Paul), née Ginette MARION. — Voir *Niepce (Jean-Claude)* et *divers* ... 96
WEHRER, (André), Xavier DUVAL et Pierre WEHRER. — Cinétique de la décomposition du méthane sur un filament de carbone porté à très hautes températures ... 229
WEHRER (Pierre). — Voir *Wehrer (André)* et *divers* ... 229
WEILL (Gilbert). — Voir *Spegl (Pierre)* et *Gilbert Weill* ... 587
WEISBECKER (André). — Détermination des moments dipolaires dans l'état liquide ... 451
— Détermination du facteur de corrélation des liquides faiblement polaires ... 1753

MM. Pages

WEISZ (Michel). — Voir *Henckes-Viatte* (Mme *Marguerite*) et *divers* ... 1035
WELVART (Zoltan). — Voir *Cabaret (Daniel)* et *divers* ... 972
— Voir *Cabaret (Daniel)* et *Zoltan Welvart* ... 1200
— Voir *Mazaleyral (Jean-Paul)* et *Zoltan Welvart* ... 800
WENKERT (Ernest). — Voir *Lukacs (Gabor)* et *divers* ... 1458
WIART (Robert). — Voir *Epelboin (Israël)* et *divers* ... 1780
WILBERT (Yves). — Voir *Breuil* (Mme *Hélène*) et *divers* ... 1282
WILBERT (Yves), Mmes Hélène BREUIL et Nicole DHERBOMEZ. — Sur les variations de conductivité électrique et la détermination de la nature des défauts de structure du sesquioxyde de néodyme, type A ... 782
WINAND (René). — Voir *Bastos* (Mme *Helena*) et *divers* ... 1961
WINTER (Mme Paul-Henry), née Christiane GEGAUFF. — Voir *Ehrburger* (Mme *Françoise*) et *divers* ... 1764
WINTERNITZ (François). — Voir *Bonnet (Marc)* et *François Winternitz* ... 1469
— Voir *Combes (Georges)* et *divers* ... 1313
WOJTKOWIAK (Bruno). — Voir *Nerisson (Patrick)* et *Bruno Wojtkowiak* ... 821
WOLF (Jean-Gérard). — Voir *Maroni (Pierre)* et *divers* ... 528, 646
WOLF (Robert). — Voir *Munoz (Aurelio)* et *divers* ... 1413
WOLFF (Claude). — Voir *Moan (Michel)* et *Claude Wolff* ... 1492
WORMSER (Mlle Yvette). — Étude chromatographique de la réaction mannitol-borax ... 605
— Réaction mannitol-borax. Étude chromatographique de l'équilibre ... 692
WYJADLOWSKI (Thadée), Jean-Yves BOOS et Claude GOUX. — Sur la précipitation intergranulaire des sulfures dans les alliages fer-soufre de haute pureté au cours d'un revenu iotherme ... 936

Z

ZAHRA (Jean-Pierre) et Bernard WAEGELL. — Préparation et analyse conformationnelle de quelques dérivés fluorés de la tétraméthyl-3.3.5.5 cyclohexanone ... 2010
ZECCHINI (Pierre) et Claude DEVIN. — Sur la préparation du nitrite de lithium en milieu non aqueux ... 524
ZÉNAÏDI (Nézih), Robert RENAUD et François-André JOSIEN. — Étude conductimétrique du trioxyde d'antimoine fondu ... 795